

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 11 月 3 日 (03.11.2005)

PCT

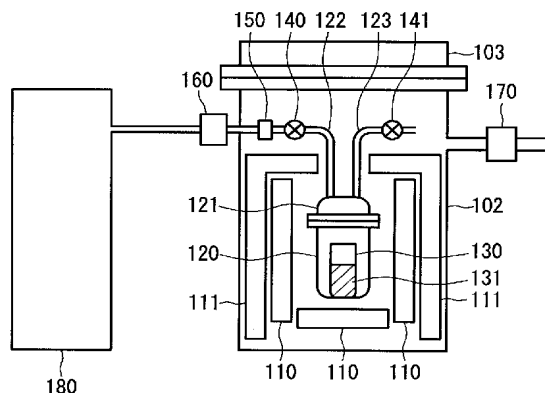
(10) 国際公開番号
WO 2005/103341 A1

- (51) 国際特許分類: C30B 9/00, 29/38 (71) 出願人 および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/008072 (72) 発明者: 森勇介 (MORI, Yusuke).
(22) 国際出願日: 2005 年 4 月 27 日 (27.04.2005) (72) 発明者; および
(25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 峯本尚
(26) 国際公開の言語: 日本語 (MINEMOTO, Hisashi). 北岡康夫 (KITAOKA, Yasuo). 木戸口 勲 (KIDOGUCHI, Isao). 川村史朗 (KAWAMURA, Fumio). 佐々木孝友 (SASAKI, Takatomo). 梅田英和 (UMEDA, Hidekazu). 高橋康仁 (TAKAHASHI, Yasuhito).
(30) 優先権データ: 特願2004-130620 2004 年 4 月 27 日 (27.04.2004) JP
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).
(74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋 1 丁目 8 番 3 0 号 O A P タワー 2 6 階 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: APPARATUS FOR PRODUCTION OF CRYSTAL OF GROUP III ELEMENT NITRIDE AND PROCESS FOR PRODUCING CRYSTAL OF GROUP III ELEMENT NITRIDE

(54) 発明の名称: III族元素窒化物結晶製造装置およびIII族元素窒化物結晶製造方法



(57) Abstract: An apparatus for production of a crystal of Group III element nitride and process for producing a crystal of Group III element nitride, by which a crystal of high quality can be produced. The crystal growth by means of this apparatus can be performed in, for example, the following manner. Raw material for crystal (131) and nitrogenous gas are introduced in reaction vessel (120) and heated by means of heater (110), and a crystal is grown in pressurized atmosphere. The above gas is delivered from gas supply unit (180) through a gas inlet of the reaction vessel into the reaction vessel (120), and discharged from a gas outlet of the reaction vessel into the interior of pressure tight vessel (102). As the above gas is directly, without passing through the pressure tight vessel (102), introduced into the reaction vessel (120), the mingling of impurities adhering to the pressure tight vessel (102), etc. into a field of crystal growth can be avoided. Further, as the above gas flows through the interior of the reaction vessel (120), there can be avoided, for example, condensation of vaporized alkali metal, etc. at the gas inlet, etc. and inflow thereof into the gas supply unit (180), etc. As a result, the quality of crystal of Group III element nitride obtained can be enhanced.

(57) 要約: 高品質の結晶が製造可能なIII族元素窒化物結晶製造装置およびIII族元素窒化物結晶製造方法を提供する。本発明の装置を用いた結晶成長は、例えば、以下のようにして行うことができる。反応容器(120)内に結晶原料(131)および窒素含有ガスを導入して加熱器(110)で加熱し、かつ加圧雰囲気下で結晶を成長させる。前記ガスは、ガス供給装置(180)から前記反応容器のガス導入口を通して

[続葉有]

WO 2005/103341 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

て前記反応容器（120）内に導入し、ついで、前記反応容器のガス排出口から耐圧容器（102）の内部に排出する。前記ガスが耐圧容器（102）を介さず反応容器（120）に直接導入するため、耐圧容器（102）等に付着した不純物の結晶成長の場への混入を防止できる。また、前記ガスが反応容器（120）内においてフローするため、蒸発したアルカリ金属等のガス導入口等での凝集やガス供給装置（180）等への流入等がない。これらの結果、得られるIII族元素窒化物結晶の品質を向上させることができる。

明 細 書

III族元素窒化物結晶製造装置およびIII族元素窒化物結晶製造方法
技術分野

[0001] 本発明は、III族元素窒化物結晶製造装置およびIII族元素窒化物結晶製造方法に関する。

背景技術

[0002] 窒化ガリウム(GaN)などのIII族元素窒化物化合物半導体(以下、「III族窒化物半導体」または「GaN系半導体」という場合がある)は、青色や紫外光を発光する半導体素子の材料として注目されている。青色レーザーダイオード(LD)は、高密度光ディスクやディスプレイに応用され、また、青色発光ダイオード(LED)は、ディスプレイや照明などに応用される。また、紫外線LDは、バイオテクノロジーなどへの応用が期待され、紫外線LEDは、蛍光灯の紫外線源として期待されている。

[0003] LDやLED用のIII族窒化物半導体基板(例えば、GaN基板)は、通常、気相エピタキシャル成長によって製造されている。例えば、サファイア基板上にIII族元素窒化物結晶をヘテロエピタキシャル成長させる。しかしながら、気相エピタキシャル成長では、得られる結晶の品質に問題がある。具体的には、この方法で得られる結晶の転位密度は、通常、 $10^8 \text{ cm}^{-2} \sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ であり、転位密度の減少が重要な課題となっている。この課題を解決するために、転位密度を低減する取り組みが行われており、例えば、ELOG(Epitaxial lateral overgrowth)法が開発されているが、この方法では転位密度を下げることはできるが、その実施が煩雑であり、実用化に問題がある。

[0004] 一方、気相エピタキシャル成長ではなく、液相で結晶成長を行う方法も検討されてきた。当初、液相成長法は、超高圧力および超高温を必要としたが、Naフラックス中で結晶を成長させる方法が開発され、この結果、圧力および温度の条件を、約700℃で50atm($50 \times 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$)程度にまで下げることが可能となった。最近では、アンモニアを含む窒素ガス雰囲気下においてGaとNaとの混合物を800℃、50atm($50 \times 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$)で融解させ、この融液を用いて96時間の成長時間で、最大結晶サイズが1.2mm程度の単結晶が得られている(例えば、特許文献1参

照)。さらに、反応容器を加圧して外部から加熱する結晶成長装置、成長方法が提案されている(例えば、特許文献2参照)。

[0005] 図17に、液相成長法に使用される製造装置の一例を示す(特許文献3参照)。図示のように、この装置では、耐圧容器702内に、反応容器720が収納されている。前記耐圧容器702内には、断熱材711で囲まれた空間があり、その内壁には加熱器710が配置されており、この空間に前記反応容器720が配置されている。また、前記耐圧容器702の上部には圧力調整器770が配置されている。前記反応容器720には、蓋721が取り付けられており、この蓋721には、貫通孔724が形成されている。

[0006] この装置を用いたGaN結晶の製造は、例えば、つぎのようにして実施される。すなわち、まず、前記反応容器720にGaおよびNaを入れ、この反応容器720を耐圧容器702内に収容する。そして、前記耐圧容器702内を窒素含有ガス雰囲気に加圧状態にし、かつ加熱器710で加熱すると、前記反応容器720内のGaおよびNaが融解状態となる。同図において、731は融解状態のGaおよびNaを示す。融解状態のGaおよびNaに窒素が溶解し、GaNが生成して、結晶が成長する。

[0007] また、反応容器にガスを供給する圧力調整器、および耐圧容器にガスを供給する圧力調整器の2つの圧力調整器を有し、反応容器内とその外部にあたる耐圧容器内とのガス系統を独立に制御できる製造装置も提案されている(例えば、特許文献4参照)。

特許文献1:特開2002-293696号公報

特許文献2:特開2001-102316号公報

特許文献3:特開2002-68897号公報

特許文献4:特開2001-58900号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 液相成長法は、製造工程が簡単であり、得られる結晶のサイズも大型化が可能であるという利点がある。しかし、得られる結晶の品質が、未だ不十分であり、特に、GaN等のIII族元素窒化物の分野においては、得られる結晶の品質の向上が求められている。そこで、本発明は、高品質の結晶が製造可能なIII族元素窒化物結晶製

造装置およびIII族元素窒化物結晶製造方法の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 前記目的を達成するために、本発明の装置は、III族元素と、窒素と、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方とを含む結晶原料液を用いて、窒素含有ガス雰囲気下、加圧加熱して前記結晶原料液中の窒素とIII族元素とを反応させ、III族元素窒化物結晶を成長させる結晶製造装置であって、前記結晶原料液を配置可能な反応容器、および、前記反応容器内に窒素含有ガスを導入するためのガス供給装置を有し、前記反応容器と前記ガス供給装置とが連結され、前記反応容器が、ガス導入口およびガス排出口を有し、前記反応容器において、前記ガス導入口から導入された窒素含有ガスのうち前記反応に使用されない窒素含有ガスが、前記ガス排出口から排出される装置であることを特徴とする。

[0010] また、本発明の製造方法は、反応容器内に、III族元素と、窒素と、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方とを含む結晶原料液を準備し、窒素含有ガス雰囲気下、加熱加圧して、前記結晶原料液中のIII族元素と窒素とを反応させ、III族元素窒化物結晶を成長させる結晶製造方法であって、前記反応容器は、ガス導入口およびガス排出口を有し、前記反応容器とガス供給装置とが連結され、前記反応容器において、前記ガス導入口から導入された窒素含有ガスのうち前記反応に使用されない窒素含有ガスを、前記ガス排出口から排出する製造方法である。

発明の効果

[0011] 本発明者等は、前記目的を達成するために、一連の研究を重ねた。その研究過程で、反応容器に導入されるガスに混入した不純物が、得られる結晶の品質に悪影響を与えていることを突き止め、さらに研究を重ねたところ、反応容器に導入されるガスに不純物が混入するのは、耐圧容器に原因があることを突き止めた。すなわち、従来の装置は、ガスを耐圧容器内に導入し、このガスが、反応容器内に導入される仕組みになっている。このため、加熱器（ヒータ）、断熱材および耐圧容器の内壁等に付着している水分や酸素等の不純物が結晶成長の場に混入し、これが得られる結晶の品質に悪影響を及ぼすのである。これに対し、本発明の装置および製造方法では、前記窒素含有ガスが耐圧容器を介さず反応容器に直接導入されるため、加熱器（ヒ

一タ)、断熱材および耐圧容器等に付着した不純物が結晶成長の場に混入することを防止でき、その結果、得られる結晶の品質を向上させることが可能である。さらに不純物制御を行うことにより、常にガス供給装置から不純物の少ないガスを供給できるので、結晶中の各種ドーパントの濃度を制御しやすく、その結果、キャリア濃度の制御性も向上できるという特徴を有する。

- [0012] また、従来の装置では、アルカリ金属を用いて結晶成長を行う場合、蒸発したアルカリ金属がガス導入口や前記ガス導入口に接続したパイプに凝集し、前記ガス導入口や前記パイプをふさぎ、反応容器内に窒素含有ガスが供給できないという問題がしばしば発生した。前記問題を解決すべく、本発明者等がさらに研究を重ねたところ、これは、反応容器内におけるガスの流れがほとんどないことが原因であることを突き止めた。すなわち、従来の装置では、反応容器内には、反応に使用される窒素成分のみがガス導入口から供給されるだけで、ガスの流れがほとんどなく、拡散によりアルカリ金属などがガス導入口およびガス導入口に接続したパイプに凝集するのである。さらに、アルカリ金属やアルカリ土類金属が、ガス導入口に接続したパイプやガス供給装置に流れ込んでそれらを腐食する場合や、腐食によって生じた溶解物が結晶成長の場に混入し得られる結晶の品質に悪影響を及ぼす場合があった。これに対し、本発明の装置および製造方法では、ガス導入口に加えてガス排出口が設けられた反応容器を使用し、前記反応容器において、前記ガス導入口から導入された窒素含有ガスのうち前記反応に使用されなかった窒素含有ガスが、前記ガス排出口から排出されるため、反応容器内においてガスが常に一定方向に流れている(フローしている)。そのため、ガス導入口、ガス排出口およびそれらに接続したパイプでのアルカリ金属およびアルカリ土類金属等の凝集や、ガス導入口を通したガス供給装置へのアルカリ金属およびアルカリ土類金属等の流入を防止できる。その結果、得られる結晶の品質をより一層向上させることが可能である。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]図1は、本発明の結晶製造装置の一例の構成を示す模式図である。
[図2]図2は、本発明の結晶製造装置のその他の例の構成を示す模式図である。
[図3]図3は、本発明の結晶製造装置のさらにその他の例の構成を示す模式図であ

る。

[図4]図4は、本発明の結晶製造装置のさらにその他の例の構成を示す模式図である。

[図5]図5は、本発明の反応容器の構成の一例を示す模式図である。

[図6]図6は、本発明の反応容器の構成のその他の例を示す模式図である。

[図7]図7Aは、本発明の反応容器の構成のさらにその他の例を示す模式図であり、図7Bおよび7Cは、本発明の反応容器におけるガス導入口およびガス排出口の構成の一例を示す模式図である。

[図8]図8は、本発明の反応容器の構成のさらにその他の例を示す模式図である。

[図9]図9は、本発明の反応容器の構成のさらにその他の例を示す模式図である。

[図10]図10は、本発明の反応容器の構成のさらにその他の例を示す模式図である。

[図11]図11は、本発明の反応容器の構成のさらにその他の例を示す模式図である。

[図12]図12は、本発明の反応容器の構成のさらにその他の例を示す模式図である。

[図13]図13は、本発明の反応容器の構成のさらにその他の例を示す模式図である。

[図14]図14は、本発明の製造方法の一例を示すフローチャートである。

[図15]図15は、本発明の製造方法のその他の例を示すフローチャートである。

[図16]図16は、本発明の製造方法によって得られる結晶を使用した半導体素子の一例を示す模式断面図である。

[図17]図17は、従来の結晶育成装置の一例の構成を示す模式図である。

符号の説明

[0014] 102、202、302、402、702 耐圧容器

103、203、303、403 耐圧容器の蓋

110、310、710、410 加熱器

111、211、311、411、711 断熱材

120、220、320、420、520、720 反応容器

121、221、321、421、521、721 反応容器の蓋

122、123、222、223、322、323、422、423、522、523 パイプ

130、230、330、430、530 坩堝

131、231、331、431、531、731 結晶原料
140、141、240、241、340、341、440、441 ガス開閉機構(バルブ)
150、250、350、351、450 接続部
160、260、360、361、460 ガス流量調整器
170、270、370、371、470 圧力調整器
180、280、380、381、480 ガス供給装置
212 高周波加熱器
381 第2のガスの供給装置
524 ガス導入口
525 ガス排出口
526 ガス排出管
532 液滴
590 邪魔板
591 冷却管
592 液ダレガイド
593、724 貫通孔
90 半導体素子
91 基板
92、98 コンタクト層
93、97 クラッド層
94、96 光ガイド層
95 多重量子井戸層
99 絶縁膜
100 p側電極
101 n側電極

発明を実施するための最良の形態

[0015] 本発明の装置において、耐圧容器、および、前記反応容器を加熱するための加熱器を有し、前記耐圧容器内に前記反応容器が収納され、前記ガス導入口を介して前

記反応容器と前記ガス供給装置とが連結されていることが好ましい。また、本発明の装置において、前記ガス供給装置から供給される窒素含有ガスは、まず前記ガス導入口を通り前記反応容器内に導入され、ついで、前記導入された窒素含有ガスのうち前記反応に使用されない窒素含有ガスが、前記ガス排出口から前記耐圧容器の内部および外部の少なくとも一方に排出可能であることが好ましい。前記ガス導入口および前記ガス排出口の個数は特に制限されず、1個であってもよいし、複数であってもよい。なお、本発明の装置および製造方法において、前記反応容器は、前記ガス導入口および前記ガス排出口として、反応容器に窒素含有ガスを導入または排出可能な孔が形成されているものであれば特に制限されず、例えば、前記ガス導入口および前記ガス排出口にパイプ等が接続されているものも含む。前記ガス導入口の形態の具体例としては、ガス導入口として反応容器に孔が形成されている形態、前記孔にパイプ等が接続されている形態等を含む。また、前記ガス排出口の形態の具体例としては、ガス排出口として反応容器に孔が形成されている形態、前記孔にパイプ等が接続されている形態、前記孔に後述するガス排出管が接続されている形態等を含む。

[0016] 本発明の装置において、前記ガス導入口および前記ガス排出口の内径は、10mm以下であることが好ましく、より好ましくは5mm以下であり、さらに好ましくは0.5mm～2mmである。前記範囲であれば、例えば、蒸発したアルカリ金属およびアルカリ土類金属等のガス導入口への拡散、ガス導入口およびガス排出口、それらに接続したパイプ等における凝集、ならびに、耐圧容器内の加熱器等からの不純物ガス(例えば、水分、酸素等)のガス排出口を通じた反応容器内への流入をより一層抑制できる。前記ガス導入口の内径(A)と前記ガス排出口の内径(B)との比(A:B)は、例えば、1:2～2:1であることが好ましい。例えば、前記ガス導入口の内径に対して前記ガス排出口の内径を小さくした場合、前記ガス導入口を通じた反応容器外部からの不純物ガスの流入をより一層減少できる。一方、前記ガス導入口の内径に対して前記ガス排出口の内径を大きくした場合、ガス導入口を通じたガス供給装置へのアルカリ金属およびアルカリ土類金属等の逆流をより一層防止できる。

[0017] 本発明の装置において、前記反応容器のガス導入口およびガス排出口の少なくと

も一方における前記窒素含有ガスの流速は、1cm/sec～500cm/secであることが好ましく、より好ましくは1cm/sec～50cm/secであり、さらに好ましくは2cm/sec～10cm/secである。前記反応容器のガス導入口およびガス排出口の双方における窒素含有ガスの流速を前記範囲とすることがより好ましい。なおこの範囲であれば、例えば、蒸発したアルカリ金属およびアルカリ土類金属等のガス導入口への拡散、ガス導入口およびガス排出口、それらに接続したパイプ等における凝集、ならびに、ガス排出口を通じた耐圧容器内の加熱器等から反応容器内への不純物ガス(例えば、水分、酸素等)の流入をより一層抑制できる。これらに加えて、前記ガスフローによる結晶原料液からのアルカリ金属およびアルカリ土類金属等の蒸発の増加を抑制できる。そのため、より一層再現性よく、品質に優れた結晶を得ることができる。なお、前記流速は、反応容器内における雰囲気圧力および雰囲気温度での値である。

- [0018] 本発明の装置において、さらに、冷却管およびガス排出管を有し、前記ガス排出管が、前記ガス排出口に配置され、前記冷却管が、前記ガス排出管の周囲に近接または接触して配置されていることが好ましい。このように、前記ガス排出管に冷却管を配置してガス排出管を冷却することにより、ガス排出口近傍においてアルカリ金属およびアルカリ土類金属等の蒸気を冷却して液化(液滴化)し、結晶原料液として再利用できる。前記ガス排出管は、前記ガス排出口を貫通した状態でその一端が反応容器内に位置した状態で配置されていてもよいし、前記ガス排出口を介して前記反応容器の外部に配置されていてもよい。前記ガス排出管の形状は、特に制限されず、例えば、円筒形状、漏斗形状等があげられる。例えば、漏斗形状とすることにより、アルカリ金属およびアルカリ土類金属等の液化に伴うガス排出管のつまりを防止でき、かつ、アルカリ金属およびアルカリ土類金属等の蒸発をより一層低減できる。この場合、前記ガス排出口の内径は、例えば、3mm～50mmであり、好ましくは5mm～20mmである。前記ガス排出管の内部構造は、特に制限されないが、例えば、気体が蛇行して通過可能なように漏斗構造を多段に配置した構造であって、前記隣接する漏斗構造において、その中心位置が相互にずれていることが好ましい。前記使用する冷却管は特に制限されないが、反応容器内の一部をより局所的に冷却できることから、例えば、内径1mm～5mmの冷却管が好ましい。前記冷却管内に通す冷媒としては

特に制限されないが、例えば、室温の窒素ガスおよび不活性ガス(例えば、アルゴン、ヘリウム等)等があげられる。このように前記冷媒としてガスを用いることにより、例えば、前記冷却管の一部が破損した場合等であっても、前記結晶原料液の成分と著しく急速に反応することがない。

[0019] 本発明の装置において、さらに、液ダレガイドを有し、前記液ダレガイドの一端が、前記ガス排出管に配置され、他端が、前記結晶原料液内または前記結晶原料液の液面近傍に位置していることが好ましい。前記ガス排出管および前記液ダレガイドの材質は、特に制限されず、例えば、アルミナ、単結晶サファイア、窒化ホウ素(BN)、タングステン、タンタル、 Y_2O_3 、CaO、MgOなどのIII族元素、アルカリ金属およびアルカリ土類金属と反応しにくいものを用いることができる。

[0020] 本発明の装置において、前記ガス排出管に代えて若しくは併用して、さらに、回収装置を有し、前記圧力調整器に前記回収装置が接続され、前記回収装置によって、前記結晶原料液から蒸発したアルカリ金属およびアルカリ土類金属等が回収されることが好ましい。また、前記回収装置によって、前記結晶原料液から蒸発したIII族元素等が回収されてもよい。このようにすれば、前記蒸発したアルカリ金属およびアルカリ土類金属等が装置外の大気に放出されるのを防ぐことができる。前記回収装置で、主に蒸気圧の高いアルカリ金属やアルカリ土類金属を回収する方法は、特に制限されず、例えば、多孔質セラミック、多孔質金属等の多孔質材料に吸着させる方法等が挙げられる。また、前記回収装置において、アルカリ金属およびアルカリ土類金属等の蒸気を酸素と反応させ、水に吸収させて回収し、その後中和処理を行う方法であってもよい。一般に、半導体製造プロセスでは、わずかなアルカリ金属やアルカリ土類金属等の汚染も嫌われる。前記回収装置の設置により、例えば、他の半導体製造装置の近くに本装置を設置する場合でも、蒸発物の主成分であるアルカリ金属やアルカリ土類金属等の汚染をなくすことが可能となる。

[0021] 本発明の装置において、前記ガス導入口および前記ガス排出口の少なくとも一方に、余長部が設けられていることが好ましい。前記余長部の形状は、特に制限されないが、コイル状や波形状であることが好ましい。このようにすれば、前記結晶原料液から蒸発したアルカリ金属およびアルカリ土類金属等が、余長部の管壁に衝突して

外部に拡散することが困難となり、反応容器外へ放出されるのを抑制し、例えば、アルカリ金属およびアルカリ土類金属等の蒸気の反応容器外への放出を抑制でき、加熱器等の腐食を防止できる。また、例えば、蒸発したアルカリ金属およびアルカリ土類金属等のガス導入口への拡散、ガス導入口およびガス排出口、それらに接続したパイプ等における凝集、ならびに、耐圧容器内の加熱器等からの不純物ガス(例えば、水分、酸素等)のガス排出口を通じた反応容器内への流入をより一層抑制できる。なお、前記余長部は、その内部で結晶原料が凝固するのを防ぐことができるので、反応容器を耐圧容器内に設置したときに加熱器に近い位置にくるように形成することがより好ましい。前記余長部の長さは、特に制限されないが、5mm以上であることが好ましく、20mm以上であることがより好ましく、100mm以上であることがさらに好ましく、50mm～500mmの範囲であることが特に好ましい。余長部を長くすることにより、アルカリ金属およびアルカリ土類金属等の反応容器外部への拡散を最小限に抑えることが可能となる。

[0022] 本発明の装置において、前記反応容器が、その内部において、前記結晶原料液から蒸発したアルカリ金属およびアルカリ土類金属等の濃度勾配を形成可能な反応容器であることが好ましい。このように、前記結晶原料液から蒸発したアルカリ金属およびアルカリ土類金属等の濃度勾配を前記反応容器内に形成可能な反応容器を使用することにより、前記結晶原料液からアルカリ金属およびアルカリ土類金属等の蒸発を抑制し、例えば、ガス排出口における蒸発したアルカリ金属およびアルカリ土類金属等の付着によるつまり等を抑制できる。

[0023] 本発明の装置において、前記濃度勾配を形成可能な反応容器としては、例えば、ガス導入口の近傍にガス排出口が形成されている反応容器および貫通孔を形成した邪魔板を有する反応容器等があげられる。ガス導入口の近傍にガス排出口が形成されている場合、ガス導入口近傍は、窒素含有ガスを常に供給しているため、アルカリ金属およびアルカリ土類金属等の濃度が低くなる傾向がある。その結果、ガス導入口の近傍は、反応容器内部においてアルカリ金属およびアルカリ土類金属等の濃度が低い領域となる。例えば、ガス導入口が1つであり、かつ、ガス排出口が複数である場合、前記ガス導入口の周囲を取り囲むように隣接して前記ガス排出口が形成され

ていることが好ましい。なお、このように、前記ガス導入口の近傍にガス排出口が形成されていたとしても、窒素含有ガスは、結晶成長に必要な量よりも過剰に供給されているため、結晶成長等に問題が生じることはない。一方、邪魔板を配置することにより、結晶原料液の液面近傍と比較して、ガス排出口が形成されている付近のアルカリ金属およびアルカリ土類金属等の濃度を低くできる。つまり、前記邪魔板が配置されていることにより、結晶原料液からのアルカリ金属およびアルカリ土類金属等の蒸発をより一層抑制できるため、反応容器外へのアルカリ金属およびアルカリ土類金属等の蒸気の放出を低減できる。

- [0024] 本発明の装置において、前記邪魔板は、前記反応容器内において、前記ガス導入口および前記ガス排出口よりも結晶原料液の液面近傍に配置されていることが好ましい。邪魔板の枚数は特に制限されず、1枚であってもよいし、複数であってもよい。また、反応容器内に坩堝を配置する場合、前記邪魔板は、前記坩堝の蓋であってもよい。前記邪魔板の貫通孔の位置としては、特に制限されないが、例えば、前記ガス導入口と前記邪魔板の貫通孔とが位置を合わせる状態で形成されていることが好ましい。例えば、前記導入口が反応容器の上部壁面部に形成されており、その真下に前記貫通孔が形成されていることが好ましく、前記反応容器のガス導入口にパイプを接続し、その一端が、前記貫通孔近傍に位置するように配置されていることがより好ましい。このような構成とすることで、結晶原料液からのアルカリ金属およびアルカリ土類金属等の蒸発をより一層抑制できる。前記貫通孔の断面形状は、特に制限されないが、例えば、ガス導入口側に向かって広がるテーパ状等があげられる。前記貫通孔を前記テーパ状とすることにより、貫通孔から供給される窒素含有ガスが、結晶原料液から蒸発したアルカリ金属およびアルカリ土類金属を内部に留めることができるため、前記アルカリ金属およびアルカリ土類金属の拡散を抑制できる。前記貫通孔の内径は、例えば、0.5mm～20mmであり、好ましくは1mm～5mmである。このような範囲であれば、結晶成長に必要な十分量の窒素を供給し、かつ、前記結晶原料からのアルカリ金属およびアルカリ土類金属等の蒸発をより一層抑制した条件下で、結晶成長できる。前記貫通孔の個数は特に制限されず、1個であってもよいし、複数であってもよく、例えば、0.5mm～3mmといった比較的小さい内径の貫通孔

が複数形成されていてもよい。

[0025] 本発明の装置において、前記ガス導入口、または、前記ガス導入口および前記ガス排出口の双方に接続部が配置されており、かつ、前記反応容器は、前記耐圧容器内部から着脱自在であることが好ましい。また、本発明の装置において、前記ガス導入口および前記ガス排出口の少なくとも一方に、ガス開閉機構が配置されていることが好ましい。このようにすれば、結晶原料等が外気と接触することを防止でき、さらに得られる結晶の品質が向上する。この装置であれば、アルカリ金属等の酸化しやすい結晶原料の酸化を防止でき、得られる結晶の品質がさらに優れたものとなる。なお、前記耐圧容器外において、不活性ガスの雰囲気下、結晶原料を反応容器に入れた後に、さらに、前記反応容器を加熱して前記結晶原料液を形成することが好ましい。このようにすれば、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方とIII族元素とを合金化させることが可能となり、これらを別々に融解する場合と比べて、高蒸気圧材料(例えば、アルカリ金属およびアルカリ土類金属等)の蒸発を抑えることが可能となる。なお、ここで、前記不活性ガスとは、ヘリウムガス、アルゴンガス等の希ガスまたは窒素等、各プロセス温度において結晶原料と反応しないガスのことである。また、窒素は、低温では不活性ガスとみなせるが、結晶成長温度では不活性ガスではなく反応ガスとなる。本発明の装置において、さらに、前記結晶原料液を攪拌する手段を有することが好ましい。前記攪拌手段は、特に制限されず、例えば、回転モータに接続されたプロペラ等が挙げられる。前記プロペラの材質は、特に制限されず、例えば、アルミナ、単結晶サファイア、窒化ホウ素(BN)、タングステン、タンタル、 Y_2O_3 、CaO、MgOなどのIII族元素、アルカリ金属およびアルカリ土類金属と反応しにくいものを用いることができる。結晶原料の加熱および攪拌を併用する事により、さらに結晶原料液の均一化を高速とすることが可能となる。また、プロペラによる攪拌は、結晶成長中(高圧下)には限られず、常圧(例えば、グローブボックス内)で行う事も可能であり、高圧下で攪拌する場合に比べて、はるかに容易となる。

[0026] 本発明の装置において、前記ガス供給装置で供給された前記窒素含有ガスにより、前記反応容器内および前記耐圧容器内の双方の雰囲気圧力が制御されてもよい。本発明の装置は、さらに、ガス流量調整器および圧力調整器を有し、前記ガス流量

調整器を介して前記ガス供給装置から前記反応容器に前記窒素含有ガスが導入され、前記耐圧容器がガス排出口を有し、このガス排出口に前記圧力調整器が接続され、前記ガス流量調整器および圧力調整器によって、前記反応容器内および前記耐圧容器内の雰囲気圧力が制御されることが好ましい。

[0027] 本発明の装置において、前記ガス供給装置が、第1のガス供給装置および第2のガス供給装置を含み、前記耐圧容器が、ガス導入口を有し、前記第1のガス供給装置が前記反応容器の前記ガス導入口に接続され、前記反応容器のガス排出口は、前記耐圧容器外部と直接連通し、前記第2のガス供給装置が、前記耐圧容器の前記ガス導入口に接続され、前記第1のガス供給装置および前記第2のガス供給装置により、前記反応容器内および前記耐圧容器内の雰囲気圧力が、それぞれ独立して制御されてもよい。前記耐圧容器は、さらにガス排出口を有してもよい。本発明の装置は、さらに、第1のガス流量調整器、第2のガス流量調整器、第1の圧力調整器および第2の圧力調整器を有し、前記第1のガス流量調整器を介して前記第1のガス供給装置から前記反応容器に窒素含有ガスが導入され、前記反応容器の前記ガス排出口と前記第1の圧力調整器とが接続され、前記第2のガス流量調整器を介して前記第2のガス供給装置から前記耐圧容器にガスが導入され、前記耐圧容器の前記ガス排出口が前記第2の圧力調整器に接続され、前記第1のガス流量調整器および第1の圧力調整器によって前記反応容器内の雰囲気圧力が制御され、前記第2のガス流量調整器および第2の圧力調整器によって前記耐圧容器内の雰囲気圧力が制御されることが好ましい。

[0028] 本発明の装置において、前記耐圧容器に導入するガスと前記反応容器に導入する窒素含有ガスとは、異なっても良いし同一であってもよい。異なる場合、ガスの種類が異なっても良いし、種類は同一であるが純度が異なっても良い。例えば、前記反応容器に導入する窒素含有ガスを窒素とし、前記耐圧容器に導入するガスを希ガスまたは空気とすることができる。また、前記反応容器に導入する窒素含有ガスの純度を99.9%以上とし、前記耐圧容器に導入するガスの純度を99%以下とすることができる。

[0029] 本発明の装置において、前記ガスの供給が、一組のガス流量調整器と圧力調整器

との組み合わせで制御されてもよい。反応容器内の温度を、例えば、室温から結晶成長温度(例えば、800℃)まで上昇させると、反応容器内や耐圧容器内のガス温度が上昇し膨張する。したがって、ガス流量調整器のみや圧力調整器のみでは、ガスの膨張を考えると、供給するガスの量を一定に保つことが難しい。そこで、ガス流量調整器と圧力調整器とを組み合わせることにより、加熱器の温度が変化している時でも、反応容器や耐圧容器へのガスの供給量を一定に保ち、かつ雰囲気圧力を一定に保つことが可能となる。この結果、特に蒸発の激しいアルカリ金属およびアルカリ土類金属等の反応容器内での蒸発を抑制し、必要最小限のガスの流れを最適に制御することが可能となる。前記ガス流量調整器および圧力調整器は、従来のものが使用可能である。

[0030] 本発明の装置において、前記加熱器は、特に制限されず、例えば、誘導加熱型ヒータ(高周波コイル)、抵抗加熱ヒータ(ニクロム、カンタル、SiC、MoSi₂ヒータ等)等があり、この中で、高温時に不純物ガスの発生が少ない誘導加熱型ヒータを使用することが好ましい。

[0031] 次に、本発明の製造方法は、前記した通り、反応容器内に、III族元素と、窒素と、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方とを含む結晶原料液を準備し、窒素含有ガス雰囲気下、加熱加圧して、前記結晶原料液中のIII族元素と窒素とを反応させ、III族元素窒化物結晶を成長させる結晶製造方法であって、前記反応容器は、ガス導入口およびガス排出口を有し、前記反応容器とガス供給装置とが連結され、前記反応容器において、前記ガス導入口から導入された窒素含有ガスのうち前記反応に使用されない窒素含有ガスを、前記ガス排出口から排出する製造方法である。本発明の製造方法は、例えば、前記本発明の製造装置を用いて行うことができる。

[0032] 本発明の製造方法において、耐圧容器中に前記反応容器が収納され、前記ガス導入口を介して前記反応容器とガス供給装置とが連結され、前記ガス供給装置から供給される窒素含有ガスを、まず前記ガス導入口を通して前記反応容器内に導入し、ついで、前記導入された窒素含有ガスのうち前記反応に使用されない窒素含有ガスを、前記ガス排出口から前記耐圧容器の内部および外部の少なくとも一方に排出することが好ましい。

- [0033] 本発明の製造方法において、前記反応容器のガス導入口およびガス排出口における前記窒素含有ガスの流速を、例えば、1cm/sec～500cm/secに調整することが好ましい。より好ましくは1cm/sec～50cm/secであり、さらに好ましくは2cm/sec～10cm/secであり、前記反応容器のガス導入口およびガス排出口の双方における窒素含有ガスの流速を前記範囲とすることがより好ましい。前記ガスの流速は、例えば、前記第1のガス流量調整器および第2のガス流量調整器を有する前記本発明の装置を使用し、前記第1のガス流量調整器および第2のガス流量調整器により調整できる。なお、前記流速は、反応容器内における雰囲気圧力および雰囲気温度での値である。
- [0034] 本発明の製造方法において、前記反応容器内に、前記結晶原料液から蒸発したアルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方の濃度勾配を形成することが好ましい。
- [0035] 本発明の製造方法において、前記ガス導入口、または、前記ガス導入口および前記ガス排出口の双方に接続部が配置されており、かつ、前記反応容器は、前記耐圧容器内部から着脱自在であることが好ましい。また、本発明の製造方法において、さらに、前記ガス導入口および前記ガス排出口の少なくとも一方に、ガス開閉機構が配置されており、かつ前記反応容器は、前記耐圧容器内部から着脱自在である装置を使用し、結晶製造に先立ち、前記耐圧容器外において、不活性ガスの雰囲気下、結晶原料を前記反応容器に入れ、前記ガス開閉機構を閉じて前記反応容器を密閉し、この反応容器を前記耐圧容器内に収納し、前記接続部により前記ガス供給装置と前記反応容器とを接続し、前記ガス開閉機構を開き、この状態で前記窒素含有ガスを前記反応容器内に導入することが好ましい。このようにすれば、結晶原料等が外気と接触することを防止できるため、例えば、アルカリ金属等の酸化を防止でき、得られる結晶の品質がさらに優れたものとなる。なお、前記耐圧容器外において、不活性ガスの雰囲気下、結晶原料を反応容器に入れた後に、さらに、前記反応容器を加熱して前記結晶原料液を形成することが好ましい。このようにすれば、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方とIII族元素とを合金化させることが可能となり、これらを別々に融解する場合と比べて、高蒸気圧材料(例えば、アルカリ金属および

アルカリ土類金属等)の蒸発を抑えることが可能となる。前記不活性ガスは、前記したとおりである。

[0036] 本発明の製造方法において、さらに、前記結晶原料液を攪拌する工程を含むことが好ましい。前記結晶原料液の攪拌方法は、特に制限されず、例えば、反応容器の底を高温にして熱対流を利用して攪拌する方法、結晶原料液に回転モータに接続されたプロペラを浸漬し、そのプロペラを回転させて攪拌する方法等が挙げられる。前記プロペラの材質は、前記したとおりである。結晶原料液の加熱および攪拌を併用する事により、さらに結晶原料液の均一化を高速とすることが可能となる。また、温度勾配やプロペラによる攪拌は、結晶成長中(高压下)には限られず、常圧(例えば、グローブボックス内)で行う事も可能であり、高压下で攪拌する場合に比べて、はるかに容易となる。

[0037] 本発明の製造方法において、さらに、ガス流量調整器および圧力調整器を有し、前記ガス流量調整器を介して前記ガス供給装置から前記反応容器に窒素含有ガスが導入され、前記耐圧容器がガス排出口を有し、このガス排出口に前記圧力調整器が接続され、前記ガス流量調整器および圧力調整器によって、前記反応容器内および前記耐圧容器内の雰囲気圧力が制御される装置を使用し、前記耐圧容器および前記反応容器に、同一のガスを導入することが好ましい。

[0038] 本発明の製造方法において、結晶製造に先立ち、前記反応容器および前記耐圧容器に対し、不純物ガス除去処理を行うことが好ましい。前記不純物ガス除去処理としては、特に制限されず、例えば、ベーキング、真空排気およびこれらを組み合わせた方法等がある。

[0039] 本発明の装置および製造方法において、前記結晶原料液中に含まれる窒素の窒素源は特に限定されず、例えば、窒素含有ガス、原料液中に混入させた窒素化合物等であってもよい。前記窒素化合物としては、例えば、ヒドラジン(H_2NNH_2)およびアジ化ナトリウム等があげられる。前記窒素含有ガスは、例えば、窒素ガス、アンモニアガス若しくは前記両ガスの混合ガス等であることが好ましい。前記窒素含有ガスは、例えば、不活性ガス(例えば、Ar、HeおよびNe)および水素ガス等を含んでいてもよい。前記窒素含有ガス源として、ヒドラジンを使用してもよく、この場合、ヒドラジンは

180℃でアンモニアおよび窒素に分解することから、例えば、ヒドラジンを加熱して得られたガスをそのまま窒素含有ガスとして供給してもよいし、窒素(N₂)ガスおよび前記不活性ガス等のキャリアガスで希釈して供給してもよい。

[0040] 本発明の装置および製造方法において、前記III族元素が、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムからなる群から選択される少なくとも一つであることが好ましく、前記結晶が、 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq x + y \leq 1$) であることが好ましい。

[0041] 本発明の装置および製造方法において、前記アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムが挙げられ、前記アルカリ土類金属としては、例えば、カルシウム、マグネシウム、ベリリウム、ストロンチウム、バリウムなどがあげられ、これらは単独で使用してもよいし、2種類以上併用してもよい。なお、本発明において、アルカリ土類金属とは、カルシウム、マグネシウム、ベリリウム、ストロンチウムおよびバリウムを含むものとする。また、本発明の装置および製造方法において、前記結晶原料液は、ドーパントとして、例えば、ケイ素(Si)、亜鉛(Zn)およびマグネシウム(Mg)等のn型およびp型ドーパントを含んでいてもよい。

[0042] 次に、本発明の半導体素子は、本発明の製造方法により製造されたIII族元素窒化物結晶を含む半導体素子である。また、本発明の半導体発光デバイスは、本発明の製造方法により製造されたIII族元素窒化物結晶を含む半導体発光デバイスである。

[0043] 以下、実施例を用いて本発明の装置および製造方法についてさらに具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例 1

[0044] 図1の構成図に、本発明の装置の一例を示す。図示のように、この装置は、ガス供給装置180、反応容器120、耐圧容器102および加熱器110を備え、前記耐圧容器102内に前記反応容器120が収納され、前記反応容器120内に、坩堝130が配置可能である。前記耐圧容器102は、その上部に蓋103が配置されて密閉可能となっており、また前記耐圧容器102の内壁付近に、断熱材111が配置され、この断熱材111で覆われた空間に、加熱器110が配置され、この加熱器110で囲われる状態で、前記反応容器120が配置されている。前記反応容器120は、蓋121で上部が閉

塞可能となっている。ガス供給装置180にはパイプ122が接続され、このパイプ122の途中には、ガス流量調整器160、接続部150およびガス開閉機構(バルブ)140が配置され、前記パイプ122の先端は、前記反応容器120の蓋121に形成されたガス導入口に接続されている。前記蓋121の別の部分に形成されたガス排出口からは、その他のパイプ123の一端が接続され、このパイプ123の途中にはガス開閉機構(バルブ)141が配置され、前記パイプ123の他端は、前記耐圧容器102内に位置している。なお、この例において、ガス導入口および前記ガス導入口に接続されたパイプ122を含めた形態がガス導入口であり、ガス排出口および前記ガス排出口に接続されたパイプ122を含めた形態がガス排出口である。また、前記ガス排出口に接続されたパイプ123およびその途中に配置されたガス開閉機構141等に、例えば、補助ヒータ等を配置し、前記補助ヒータにより前記パイプ123等を加熱してガス排出口付近においてアルカリ金属およびアルカリ土類金属等の凝集をさらに抑制してもよい。なお、本発明において使用する坩堝130は、特に制限されず、例えば、アルミナ、単結晶サファイア、窒化ホウ素(BN)、タングステン、タンタル、 Y_2O_3 、CaO、MgOなどのIII族元素、アルカリ金属およびアルカリ土類金属と反応しにくい材料製のものをを用いることができる。なお、本発明において、坩堝130は、必須ではなく、前記反応容器120に結晶原料を投入して、この中で結晶成長させてもよい。また、坩堝を用いる場合には、前記結晶原料液から蒸発したアルカリ金属およびアルカリ土類金属等の拡散を抑制するために、前記坩堝にガス導入用の微小な孔の開いた蓋をかぶせてもよい。

- [0045] 図5に、本発明の装置に用いる反応容器の構成の一例を示す。図1では、ガス導入口およびガス排出口に接続されるパイプ122および123の長さ(高さ)を同じとしたが、図5に示すように、ガス排出口に接続されるパイプを、ガス導入口に接続されるパイプよりも短く(低く)してもよい。このようにすれば、前記結晶原料液から蒸発したアルカリ金属およびアルカリ土類金属等が流れていきやすいようにガス排出口に接続されたパイプを加熱器に近づけることができ、ガス排出口に接続されたパイプ内で結晶原料(特に、アルカリ金属およびアルカリ土類金属)が凝固するのを防ぐことができる。図6に、本発明の装置に用いる反応容器の構成のその他の例を示す。図示のように

、ガス導入口およびガス排出口に接続されるパイプには、余長部を設けてもよい。前記余長部の形状、長さ等については、前述のとおりである。また、これらの反応容器の形状については、以下の例においても同様である。

[0046] 図1に記載の装置を用いたIII族元素窒化物結晶の製造方法について、図14のフローチャートに基づき説明する。この例の製造方法は、以下の6工程を含む。

(1-1) 不純物除去 (任意工程)

(1-2) 結晶原料投入

(1-3) 反応容器の密閉

(1-4) 耐圧容器内への配置とガス系統接続 (ガス導入口側)

(1-5) 加圧制御、ガスフロー制御

(1-6) 結晶成長

以下、具体的に上記の各工程について説明する。

[0047] (1-1) 不純物除去

上記のように、この工程は任意工程であるが、反応容器120や坩堝130等に対しプリベークや真空排気等により不純物除去を行うことが好ましい。なお、坩堝130を使用せずに、反応容器120に結晶原料131を投入してもよい。プリベーク等の不純物除去は、前記反応容器120等への結晶原料131の投入前に行うことが好ましい。

[0048] (1-2) 結晶原料投入

次に、反応容器120内若しくは坩堝130内に結晶原料131を投入する。具体的には、結晶原料であるIII族元素と、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方とを、所望の量だけ秤量し、反応容器120若しくは坩堝130内に配置する。前記アルカリ金属およびアルカリ土類金属等は、空気中では、酸素や水分と反応するので、例えば、不活性ガス(ヘリウムガス、アルゴンガスなどの希ガスまたは窒素ガス等)で置換したグローブボックス中などで設置を行うことが好ましい。そして、反応容器120若しくは坩堝130を加熱して、前記III族元素と、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方とを含む融液を形成する。この際、前記融液の攪拌を行うことが好ましい。前記融液の攪拌方法としては、前述のとおりである。前記融液の攪拌は、グローブボックス中で行ってもよいし、後述の反応容器の密閉、耐圧容器内への配

置の後、耐圧容器内で行ってもよいが、グローブボックス中(常圧)で各種攪拌作業を行う方が、耐圧容器内(高圧下)で行うよりはるかに容易になる。また、必要により、種結晶を同時に反応容器120若しくは坩堝130内に設置してもよい。前記種結晶としては、例えば、気相成長によるIII族元素窒化物結晶薄膜などを用いることができる。前記種結晶は、前記融液の攪拌の後に、前記融液に浸漬させることが好ましい。例えば、前記種結晶の設置を、前記種結晶が前記融液に浸漬しないように、反応容器120若しくは坩堝130を傾けた状態で行えば、前記融液の攪拌が終わるまで、前記種結晶を前記融液に浸漬させずに済む。

[0049] (1-3) 反応容器の密閉

反応容器120に蓋121で蓋をする。この際、必要に応じ、ネジやガスケットなどを使用できる。さらに、前記2つのガス開閉機構(バルブ140、141)を、グローブボックス(例えば、グローブボックス内部の露点 -80°C 以下)中で閉じることにより、前記反応容器120内を、密閉状態にする。

[0050] (1-4) 耐圧容器内への配置とガス系統接続(ガス導入口側)

次に、反応容器120を、耐圧容器102内に配置し、前記反応容器120とガス供給装置180とを、接続部150により接続する。この状態で、ガス導入口側のガス開閉機構(バルブ)140を開いて、反応容器120内部に窒素含有ガスを導入する。そして、反応容器120内の圧力が常圧より多少高くなったときに前記ガス排出口側のガス開閉機構(バルブ)141を開くことにより、反応容器120内を窒素含有ガスで置換すると共に、耐圧容器102内に窒素含有ガスを排出する。そして、耐圧容器102内に充満した窒素含有ガスは、ガス排出口に接続されたパイプによって外部に排出される。この時のガスの流れは、ガス供給装置180、反応容器120および耐圧容器102の順序であるので、耐圧容器102の内壁等の不純物が反応容器120内に混入することがなく、また外気が反応容器120に流れ込むことも防止できる。窒素含有ガスの導入の初期において、耐圧容器102に蓋103で蓋をする。なお、この窒素含有ガスの導入に先立ち、若しくは窒素含有ガスの導入の際に、耐圧容器102内を、例えば、真空ポンプなどを用いて排気してもよい。耐圧容器102内部を真空排気している時は、反応容器120内に空気が逆流しない程度にガスを流しつつ、耐圧容器102内の空気

が十分排気できたときに、ガス導入口からの窒素含有ガスの導入を一度停止し、耐圧容器102内を高真空に排気する。これにより、加熱器110、断熱材111および耐圧容器102の内壁などに付着した酸素や水分などの不純物ガスを除去することが可能となる。

[0051] (1-5) 加圧制御、ガスフロー制御

次に、窒素含有ガスで耐圧容器102内を加圧する。前述のように、窒素含有ガスは、反応容器120を通して耐圧容器102内に流れるため、耐圧容器102に取り付けた1台の圧力調整器170で、反応容器120内の圧力も調整可能であり、またガス流量調整器160も1台でよい。所定の圧力になったとき、圧力調整器170により、耐圧容器102内の圧力を一定に保つ。このとき、反応容器120内の圧力と耐圧容器102内の圧力とが、ほぼ同じになるため、反応容器120において耐圧性は不要であり、高価な耐圧素材の反応容器を用いる必要は無く、例えば、通常のスUS、アルミナ等の安価な反応容器を用いることが可能となる。前記反応容器および耐圧容器の圧力は、例えば、2atm～100atm ($2 \times 1.01325 \times 10^5 \text{Pa} \sim 100 \times 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$) の範囲であり、好ましくは、5atm～80atm ($5 \times 1.01325 \times 10^5 \text{Pa} \sim 80 \times 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$) の範囲であり、より好ましくは、10atm～60atm ($10 \times 1.01325 \times 10^5 \text{Pa} \sim 60 \times 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$) の範囲である。

[0052] (1-6) 結晶成長

次に、反応容器120を、加熱器(ヒータ)110で所望の温度(成長温度)に加熱することにより、反応容器120内に結晶原料液を形成する。前記成長温度は、例えば、600℃～1100℃の範囲であり、好ましくは、700℃～1000℃の範囲であり、より好ましくは、800℃～950℃の範囲である。ここで、窒素含有ガスは、耐圧容器102を経由せず、反応容器120に直接導入されているので、耐圧容器102内部のヒータ110や断熱材111から発生する不純物ガスの汚染の影響をなくすることができる。また、ガス流量調整器160により、窒素含有ガスの流量を調整することにより、反応容器120内への不純物ガスの流れ込み(逆流)を防止できる。窒素含有ガスの流量は、1atm ($1 \times 1.03125 \times 10^5 \text{Pa}$) 換算(標準状態)で、例えば、10mL/分～1000mL/分の範囲であり、好ましくは、20mL/分～300mL/分の範囲であり、より好ましくは、50m

L/分～200mL/分の範囲である。

- [0053] このような工程により、例えば、1インチ～2インチ(2.54cm～5.08cm)の径で、厚み0.5mm～2mm程度の厚膜のIII族元素窒化物結晶を再現性よく高品位で成長させることが可能である。

実施例 2

- [0054] 次に、本発明の装置のその他の例を、図4の構成図に示す。同図に示すように、この装置では、圧力調整器470に回収装置490が接続されている以外は、図1に示す装置と、同じ構成であり、これを使用した製造方法も同じである。この例では、回収装置が設けられているので、前記結晶原料液から蒸発したアルカリ金属およびアルカリ土類金属等が、装置外の大気へ放出されるのを防ぐことができる。なお、図4において、480はガス供給装置、460はガス流量調整器、450は接続部、440および441はガス開閉機構(バルブ)、402は耐圧容器、403は前記耐圧容器402の蓋、420は反応容器、421は反応容器420の蓋、430は坩堝、410は加熱器、411は断熱材を、それぞれ示す。

実施例 3

- [0055] 次に、本発明の装置のさらにその他の例を、図2の構成図に示す。この例の装置は、前記実施例1の装置において、加熱器として高周波加熱器を用い、これに伴い、断熱材の配置を変更した以外は図1に示す装置と同じ構成である。また、これを使用した製造方法も同じである。図2に示すように、この装置では、反応容器220の周囲に断熱材211が配置され、これを囲む状態で、高周波加熱器212が配置されている。また、高周波加熱器212を使用するため、反応容器220として、例えば、アルミナなどのセラミック材を用い、坩堝230として、例えば、タングステンやタンタル等の導電性のある金属を用いることにより、必要な部分を有効に加熱することが可能となる。また、この例では、坩堝230や結晶原料231のみを加熱するので、断熱材を薄くすることが可能となる。したがって、高周波加熱器212および断熱材211からの不純物ガスを最小限に抑えることが可能となり、実施例1の場合と比べて、より高純度の結晶を成長させることが可能となる。なお、図2において、280はガス供給装置、260はガス流量調整器、270は圧力調整器、250は接続部、240および241はガス開閉機構(バ

ルブ)、202は耐圧容器、203は前記耐圧容器202の蓋、221は反応容器220の蓋を、それぞれ示す。また、この例においても、前記実施例2に示したように回収装置を圧力調整器270に接続してもよい。

実施例 4

[0056] 次に、本発明の装置のさらにその他の例を、図3の構成図に示す。この例の装置は、図1に示す装置に加えて、第2のガス供給装置381、第2のガス流量調整器361、第2の圧力調整器371および接続部351を備えており、以下の構成が、図1に示す装置と相違する。反応容器320の蓋321に形成されたガス排出口に接続されているパイプ323が、接続部351により第1の圧力調整器370に接続され、耐圧容器302の外部と直接連通している。そして、耐圧容器302は、ガス導入口およびガス排出口を有し、前記第2のガス供給装置381は、第2のガス流量調整器361を介して前記耐圧容器302の前記ガス導入口に接続されている。さらに、前記耐圧容器302の前記ガス排出口は、第2の圧力調整器371に接続されている。なお、この例では、耐圧容器にガス排出口を設けるかどうかは任意であり、ガス排出口を設けず、図3に示した第2の圧力調整器371をなくした構成としてもよい。この場合、第2のガス流量調整器361としてはリーク機能つき圧力調整器を用いることができる。また、この例では、実施例2に示した回収装置を、第1の圧力調整器370に接続してもよい。なお、図3において、380は第1のガス供給装置、360は第1のガス流量調整器、350は接続部、340および341はガス開閉機構(バルブ)、303は耐圧容器302の蓋、330は増埧、310は加熱器、311は断熱材を、それぞれ示す。この例では、反応容器320内の圧力と耐圧容器302内の圧力とを、独立に制御することが可能となる。したがって、耐圧容器302内部への反応容器320の設置時および結晶成長中に、反応容器320内部を、耐圧容器302から完全に切り離れたガス系統として成長作業を行うことが可能となる。

[0057] この装置を用いた結晶製造について、図15のフローチャートに基づき説明する。この例の製造方法は、以下の6工程を含む。

(3-1) 不純物除去(任意工程)

(3-2) 結晶原料投入

(3-3) 反応容器の密閉

(3-4) 耐圧容器内への配置とガス系統接続(ガス導入口側、ガス排出口側)

(3-5) 反応容器、耐圧容器を独立に加圧制御、ガスフロー制御

(3-6) 結晶成長

上記工程のうち、(3-1)～(3-3)までの工程は、実施例1の(1-1)～(1-3)と同じである。(3-4)～(3-6)の工程について、以下に説明する。

[0058] (3-4) 耐圧容器内への配置とガス系統接続(ガス導入口側、ガス排出口側)

反応容器320を、耐圧容器302内に配置し、前記反応容器320および第1のガス供給装置380を、接続部350により接続し、前記反応容器320および第1の圧力調整器370を、その他の接続部351で接続する。この状態で、実施例1と同様にして、反応容器320内部にガスを導入する。なお、このガスの導入に先立ち、若しくはガス導入の際に、配管内の不純物ガスを排気するために、ガス導入口側のガス開閉機構(バルブ)340およびガス排出口側のガス開閉機構(バルブ)341を開き、反応容器内を一度真空排気してもよい。

[0059] (3-5) 反応容器、耐圧容器を独立に加圧制御、ガスフロー制御

次に、第1のガス供給装置380から供給される窒素含有ガスで反応容器320内を加圧し、第2のガス供給装置381から供給されるガスで耐圧容器302内を加圧する。前記反応容器320内の圧力は、第1のガス流量調整器360と第1の圧力調整器370との組み合わせで、前記耐圧容器302内の圧力は、第2のガス流量調整器361と第2の圧力調整器371との組み合わせで、それぞれ独立に制御する。この時、反応容器320の圧力と耐圧容器302の圧力とは、同じであってもよいし、異なってもよい。耐圧容器302の圧力の方が反応容器320の圧力より高ければ、反応容器320の密閉性が向上する。また、反応容器320の圧力と耐圧容器302の圧力とを、実効的にはほぼ同じになるように調整すれば、反応容器320の耐圧性をほとんど不要とすることができる。前記反応容器320と耐圧容器302との圧力は、実施例1と同様である。

[0060] (3-6) 結晶成長

次に、実施例1と同様にして、結晶成長を行う。結晶成長中は、反応容器320中に所望の流量の窒素含有ガスを流し続ける。これにより、反応容器320の壁面などに吸

着した不純物ガスの影響を受けずに、高純度の窒素含有ガスを常に結晶原料に供給することが可能となり、その結果、高純度の結晶原料液を維持することが可能となる。この時、窒素含有ガスとしては、反応容器320内部のみに高純度ガスを使用することが可能であり、耐圧容器302内のガスの純度や種類には影響を受けないという特徴がある。例えば、第2のガス供給装置381から耐圧容器302に導入するガスとして純度99%のアルゴンまたは99%の窒素ガスなどを用い、また、第1のガス供給装置380から反応容器320に導入される窒素含有ガスとしては、99.9%～99.99999%程度の高純度ガスを用いることも可能である。この場合、反応容器320の大きさは、成長させる結晶サイズより多少大きい程度であればよく、耐圧容器302に比べて非常に小さくすることが可能なので、高価な高純度ガスの消費量を少なくできるという特徴がある。また、耐圧容器302に導入されるガスに、例えば、アルゴンなどのガスを使用すれば、反応容器320に、安価なステンレス容器などを用いてもさびなどを発生させないことが可能である。さらに、反応容器320に、例えば、ニッケル合金(例えば、インコネルやハステロイ)などの高温下でも酸化されにくい材料製のものを用いた場合、耐圧容器302に導入されるガスは、空気でもよい。この例では、反応容器320に導入されるガス系統と耐圧容器302に導入されるガス系統とを、独立に圧力や流量の制御をする必要があり、ガスの制御が幾分複雑になるものの、前述のとおり、反応容器320に導入されるガスにのみ高純度ガスを使用すればよく、その結果、装置のランニングコストを安価にできるという特徴がある。さらに、耐圧容器内のガスとして酸素を含むガス(例えば、空気等)を使用した場合、抵抗加熱でも非常に高温まで使用できるモリブデン系ヒータ(MoSi_2 ヒータ等)を使用可能であり、特にAlN系材料の結晶成長に有利であるという特徴を有する。

- [0061] このような工程により、例えば、耐圧容器302に導入されるガスとして99.9%の窒素ガスを用い、反応容器320としてステンレス容器を用い、坩堝330としてアルミナを用いた場合、例えば、反応容器302および耐圧容器302の圧力40atm($40 \times 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$)、成長温度800℃、成長時間100時間で、1インチ～2インチ(2.54cm～5.08cm)のテンプレート上に、厚み1mm程度のIII族元素窒化物結晶を成長させることが可能である。

実施例 5

[0062] 図7Aに、本発明の装置で使用する反応容器の構成のさらにその他の例を示す。同図に示すように、反応容器520は、蓋521によりその上部が閉塞可能である。反応容器520内には、坩堝530が配置可能で、前記坩堝530内には、結晶原料液531が配置可能である。前記蓋521には、ガス導入口およびガス排出口が、隣接して形成されており、前記ガス導入口および前記ガス排出口には、パイプ522および523がそれぞれ接続されている。このように、前記ガス導入口の隣接してガス排出口を形成することで、反応容器内部においてアルカリ金属およびアルカリ土類金属等の濃度が低い領域から、ガスを排出でき、結晶原料液中のアルカリ金属およびアルカリ土類金属等の蒸発をより一層抑制できる。図7BおよびCに、前記ガス導入口および前記ガス排出口の構成の例として、反応容器近傍のパイプに垂直な断面図を示す。図7Bは、ガス導入口524およびガス排出口525とが隣接して形成されている構成の一例であり、図7Cは、ガス導入口524の周囲に隣接して複数のガス排出口525が形成されている構成の一例である。

[0063] 図8に、本発明の装置で使用する反応容器の構成のさらにその他の例を示す。なお、同図において、図7Aと同一箇所には、同一の符号を付している。同図に示すように、反応容器520の内部であって、坩堝530の上部に、邪魔板590が配置され、前記邪魔板590の中央部には、貫通孔593が形成されている。蓋521には、ガス導入口とガス排出口とが互いに向き合うように形成され、前記ガス導入口およびガス排出口には、パイプ522および523がそれぞれ接続されている。このような構成とすることで、結晶原料液からのアルカリ金属およびアルカリ土類金属等の蒸発をより一層抑制でき、その結果、反応容器外へのアルカリ金属およびアルカリ土類金属等の蒸気の放出を低減できる。なお、この例では、邪魔板を反応容器520に配置したが、これに限定されるものではなく、蓋521に配置してもよい。また、前記した通り、前記邪魔板に代えて若しくは併用して、前記坩堝にガス導入用の微小な孔の開いた蓋をかぶせてもよい。

[0064] 図9および10に、本発明の装置で使用する反応容器の構成のさらにその他の例を示す。なお、これら図において、図8と同一箇所には、同一の符号を付している。図9

に示すように、蓋521の上部壁面にガス導入口およびガス排出口が形成され、それぞれにはパイプ522および523が接続されている。前記ガス導入口に接続されたパイプ522の一端が、邪魔板590の中央部に形成された貫通孔593近傍に位置するように配置されている。このような構成とすることで、結晶原料液からのアルカリ金属およびアルカリ土類金属等の蒸発をより一層抑制できる。前記邪魔板590の貫通孔593の形状は特に制限されず、例えば、図10に示すように、ガス導入口側に向かって広がるテーパー状であってもよい。

[0065] 図8に示す反応容器を用いた場合、例えば、以下のようにしてGaN結晶を製造できる。まず、ガス導入口およびガス排出口の内径が2mm ϕ である反応容器を準備する。そして、金属NaおよびGa(全重量28g)と、種結晶としてサファイア基板上に気相成長により成長させたGaN(2インチ、シード層の厚み5 μ m)とを坩堝530内に配置する。前記坩堝530を前記反応容器520内に配置して加熱器で加熱し、加圧雰囲気下として、例えば、以下の条件で結晶成長させる。

- ・窒素含有ガスの流量(標準状態):100mL/分
- ・結晶成長温度:850°C
- ・結晶成長時の圧力:40atm($40 \times 1.01325 \times 10^5$ Pa)
- ・ガス導入口およびガス排出口におけるガス流速(850°Cおよび40atm($40 \times 1.01325 \times 10^5$ Pa)):5cm/sec

96時間結晶成長させた結果、厚み1mm~3mmの低転位のGaN結晶が得られ、また、アルカリ金属およびアルカリ金属等の蒸発を、約1~10%の範囲に抑えることができる。さらに、本発明の装置によれば、ガス導入口およびガス排出口、それらに接続したパイプ等におけるアルカリ金属およびアルカリ金属等の凝集もなく、かつ、反応容器外部のヒータおよび断熱材等からの不純物ガス(例えば、酸素および水分等)が反応容器内に入ることもなく、高品位の結晶を成長させることができる。

実施例 6

[0066] 図11~13に、本発明の装置で使用する反応容器の構成のさらにその他の例を示す。なお、これらの図において、同一箇所には、同一の符号を付している。図11に示すように、反応容器520は、蓋521によりその上部が閉塞可能である。反応容器520

内には、坩堝530が配置可能で、前記坩堝530内には、結晶原料液531が配置可能である。前記蓋521には、ガス導入口およびガス排出口が、互いに向き合うように形成されており、パイプ522および523がそれぞれ接続されている。前記ガス排出口に接続されたパイプ523は、ガス排出口を貫通した状態で接続され、その一端が、反応容器520内に配置されている。前記反応容器520内に配置された部分には、冷却管591が近接または接触して巻きつけられており、これにより、パイプ523を冷却可能である。このような構成とすることにより、ガス排出口近傍に蒸発したアルカリ金属等の蒸気を冷却し、液滴532にして(液化して)回収し、結晶原料液として再利用できる。

[0067] 図12に示す反応容器の構成のさらにその他の例は、ガス排出口を蓋521の上部壁面に配置し、前記ガス排出口に接続したパイプ(ガス排出管ともいう)526の形状が、漏斗形状である。このように、前記ガス排出管526の形状を、反応容器側の内径を太くした漏斗形状とすることにより、蒸発したアルカリ金属およびアルカリ土類金属等の液化に伴うガス排出管のつまりを防止でき、かつ、アルカリ金属およびアルカリ土類金属等の蒸発をより一層低減できる。

[0068] 図13に示す反応容器の構成のさらにその他の例は、さらに、液ダレガイド592を有し、前記液ダレガイド592の一端が、前記ガス排出管526に配置され、他端が、前記結晶原料液531内または液面近傍に位置し、前記ガス排出管の内部構造が、多段の中心がずれた漏斗構造である。前記ガス排出管526には、図12と同様に、冷却管が近接または接触して配置されている(図示せず)。このように液ダレガイドを配置することにより、液化したアルカリ金属およびアルカリ土類金属等を、坩堝内の結晶原料液に衝撃を与えることなく、静かに戻すことができる。

[0069] 本発明の装置は、これらの実施形態に限定されるものではなく、例えば、前記邪魔板と前記ガス排出管とを併用した構成とすることもできる。

実施例 7

[0070] 次に、本発明の半導体素子について説明する。これは、本発明の装置を用いた製造方法で得られるIII族元素窒化物結晶を基板として用いた半導体素子である。図16に、本発明の半導体素子90の一例の構造を示す。

- [0071] まず、本発明の製造方法で得られるIII族元素窒化物結晶を用いた基板91上に、キャリア密度が 5×10^{18} 以下になるようにSiをドーピングしたn形GaNからなるコンタクト層92を形成する。GaN系の結晶(GaとNとを含む結晶)では、不純物としてSiを添加するとGaの空孔が増加する。このGaの空孔は容易に拡散するため、この上にデバイスを作製すると寿命などの点で悪影響を与える。そのため、キャリア密度が 5×10^{18} 以下になるようにドーピング量を制御する。
- [0072] 次に、コンタクト層92上に、n形 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ からなるクラッド層93とn形GaNからなる光ガイド層94とを形成する。次に、 $\text{Ga}_{0.8}\text{In}_{0.2}\text{N}$ からなる井戸層(厚さ約3nm)とGaNからなるバリア層(厚さ約6nm)とによって構成された多重量子井戸(MQW)を活性層95として形成する。次に、p形GaNからなる光ガイド層96とp形 $\text{Al}_{0.07}\text{Ga}_{0.93}\text{N}$ からなるクラッド層97と、p形GaNからなるコンタクト層98とを形成する。これらの層は、公知の方法で形成できる。半導体素子90は、ダブルヘテロ接合型の半導体発光デバイスであり、MQW活性層95におけるインジウムを含む井戸層のエネルギーギャップが、アルミニウムを含むn形およびp形クラッド層のエネルギーギャップよりも小さい。一方、光の屈折率は、MQW活性層95の井戸層が最も大きく、以下、光ガイド層、クラッド層の順に小さくなる。
- [0073] コンタクト層98の上部には、幅が $2 \mu\text{m}$ 程度の電流注入領域を構成する絶縁膜99が形成されている。p形のクラッド層97の上部およびp形のコンタクト層98には、電流狭窄部となるリッジ部が形成されている。p形のコンタクト層98の上側には、コンタクト層98とオーミック接触するp側電極100が形成されている。p側電極100は、ニッケル(Ni)と金(Au)との積層体からなる。n形のコンタクト層92の上側には、コンタクト層92とオーミック接触するn側電極101が形成されている。n側電極101は、チタン(Ti)とアルミニウム(Al)との積層体からなる。
- [0074] 上記方法で製造された半導体発光デバイスのデバイス評価を行った。得られた半導体発光デバイスに対して、p側電極とn形電極との間に順方向の所定の電圧を印加すると、MQW活性層にp側電極から正孔、n側電極から電子が注入され、MQW活性層において再結合し光学利得を生じて、発振波長404nmでレーザ発振を起こすことが可能である。

- [0075] この例の半導体発光デバイスは、アルカリ金属系フラックスを用いた液相成長で得られる低転位の結晶を基板として用いるため、従来の高転位密度のGaN基板上に作製した半導体発光デバイスと比較して、しきい値の低下、発光効率の向上、信頼性の向上が可能となる。
- [0076] なお、例えば、サファイア基板上に気相成長によりIII族元素窒化物結晶薄膜を成長させた基板を種結晶として用い、本発明の製造方法でGaN結晶を得た場合には、GaN結晶以外のサファイア部分を研磨などにより除去し、GaN基板を作製し、その上にデバイスを作製することも可能である。
- [0077] 以上より、本発明の装置を用いた製造方法によって得られるIII族元素窒化物結晶を基板として用い、さらに、この基板上にIII族元素窒化物結晶をエピタキシャル成長させることによって、LDやLEDなどの半導体素子を備える半導体装置が得られる。なお、この例では、本発明の製造方法によって得られるIII族元素窒化物結晶の一例として、GaNの例を示したが、本発明はこれに制限されず、それ以外の本発明の装置を用いた製造方法によって得られるIII族元素窒化物結晶を用いても、LDやLEDなどの半導体素子を備える半導体装置が得ることができる。さらに、本発明の製造方法によって得られるIII族元素窒化物結晶は、欠陥密度が小さいので信頼性が高く、強い光出力でも素子劣化のない発光素子を実現できる。
- [0078] また、この例では、発光デバイスとしての半導体素子の例を示したが、本発明はこれに制限されず、本発明の製造方法によって得られるIII族元素窒化物結晶を用いて、例えば、電界効果トランジスタ(FET)などの電子デバイスを作製できる。

産業上の利用可能性

- [0079] 以上説明したように、本発明によれば、良質なIII族元素窒化物結晶を成長させるための結晶製造装置、およびそれを用いたIII族元素窒化物結晶の製造方法、ならびにそれによって得られるIII族元素窒化物結晶を使用した特性の良好なIII族元素窒化物半導体素子を実現することが可能となる。また、本発明の製造方法および製造装置により得られるGaN単結晶基板は、気相成長(例えば、HVPE)等で作製した基板と比較して転位密度が小さく、半導体レーザの高出力化や長寿命化に極めて有利となる。

請求の範囲

- [1] III族元素と、窒素と、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方とを含む結晶原料液を用いて、窒素含有ガス雰囲気下、加圧加熱して前記結晶原料液中の窒素とIII族元素とを反応させ、III族元素窒化物結晶を成長させる結晶製造装置であって、前記結晶原料液を配置可能な反応容器、および、前記反応容器内に窒素含有ガスを導入するためのガス供給装置を有し、前記反応容器と前記ガス供給装置とが連結され、前記反応容器が、ガス導入口およびガス排出口を有し、前記反応容器において、前記ガス導入口から導入された窒素含有ガスのうち前記反応に使用されない窒素含有ガスが、前記ガス排出口から排出される装置。
- [2] さらに、耐圧容器および前記反応容器を加熱するための加熱器を有し、前記耐圧容器内に前記反応容器が収納され、前記ガス導入口を介して前記反応容器と前記ガス供給装置とが連結されている請求項1記載の装置。
- [3] 前記ガス供給装置から供給される窒素含有ガスは、まず前記ガス導入口を通り前記反応容器内に導入され、ついで、前記ガス排出口から前記耐圧容器の内部および外部の少なくとも一方に排出可能な請求項2記載の装置。
- [4] 前記ガス導入口および前記ガス排出口が、隣接して形成されている請求項1記載の装置。
- [5] 前記ガス排出口を複数有し、前記ガス排出口が、前記ガス導入口の周囲に隣接して形成されている請求項1記載の装置。
- [6] さらに、貫通孔が形成された邪魔板を有し、前記邪魔板が、前記反応容器内において、前記ガス導入口および前記ガス排出口よりも結晶原料液の液面近傍に配置されている請求項1記載の装置。
- [7] 前記ガス導入口と前記邪魔板の貫通孔とが位置を合わせる状態で、前記邪魔板が配置されている請求項6記載の装置。
- [8] 前記邪魔板の貫通孔の断面形状が、ガス導入口側に向かって広がるテーパ形状である請求項7記載の装置。
- [9] さらに、冷却管およびガス排出管を有し、前記ガス排出管が、前記ガス排出口に配置され、前記冷却管が、前記ガス排出管の周囲に近接または接触して配置されてい

る請求項1記載の装置。

- [10] 前記ガス排出口が、前記反応容器の側壁面に形成されている請求項9記載の装置。
。
- [11] 前記ガス排出口が、前記反応容器の上部壁面に形成されている請求項9記載の装置。
- [12] 前記ガス排出管が、前記ガス排出口を介して前記反応容器の外部に配置され、その形状が、漏斗形状である請求項11記載の装置。
- [13] さらに、液ダレガイドを有し、前記液ダレガイドの一端が、前記ガス排出管に配置され、他端が、前記結晶原料液内または前記結晶原料液の液面近傍に位置し、前記ガス排出管の内部構造が、漏斗構造を多段に配置した構造であって、隣接する漏斗構造において、その中心位置が相互にずれている請求項12記載の装置。
- [14] 前記ガス導入口、または、前記ガス導入口および前記ガス排出口の双方に接続部が配置されており、かつ前記反応容器は、前記耐圧容器内部から着脱自在である請求項2記載の装置。
- [15] 前記ガス導入口および前記ガス排出口の少なくとも一方に、ガス開閉機構が配置されている請求項14記載の装置。
- [16] 前記ガス導入口および前記ガス排出口の内径が、10mm以下である請求項1記載の装置。
- [17] 前記ガス導入口および前記ガス排出口の少なくとも一方に、余長部が設けられている請求項1記載の装置。
- [18] 前記余長部の形状が、コイル状若しくは波形状である請求項17記載の装置。
- [19] 前記余長部の長さが、5mm以上である請求項17記載の装置。
- [20] 前記余長部の長さが、20mm以上である請求項17記載の装置。
- [21] 前記余長部の長さが、100mm以上である請求項17記載の装置。
- [22] 前記ガス供給装置で供給された前記窒素含有ガスにより、前記反応容器内および前記耐圧容器内の双方の雰囲気圧力が制御される請求項2記載の装置。
- [23] さらに、ガス流量調整器および圧力調整器を有し、前記ガス流量調整器を介して前記ガス供給装置から前記反応容器に前記窒素含有ガスが導入され、前記耐圧容器

がガス排出口を有し、このガス排出口に前記圧力調整器が接続され、前記ガス流量調整器および圧力調整器によって、前記反応容器内および前記耐圧容器内の雰囲気圧力が制御される請求項22記載の装置。

- [24] さらに、回収装置を有し、前記圧力調整器に前記回収装置が接続され、前記回収装置によって、前記結晶原料液から蒸発した前記アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方が回収される請求項23記載の装置。
- [25] 前記ガス供給装置が、第1のガス供給装置および第2のガス供給装置を含み、前記耐圧容器が、ガス導入口を有し、前記第1のガス供給装置が、前記反応容器のガス導入口に接続され、前記反応容器のガス排出口は、前記耐圧容器外部と直接連通し、前記第2のガス供給装置が、前記耐圧容器のガス導入口に接続され、前記第1のガス供給装置および前記第2のガス供給装置により、前記反応容器内および前記耐圧容器内の雰囲気圧力が、それぞれ独立して制御される請求項2記載の装置。
- [26] 前記耐圧容器が、さらにガス排出口を有する請求項25記載の装置。
- [27] さらに、第1のガス流量調整器、第2のガス流量調整器、第1の圧力調整器および第2の圧力調整器を有し、前記第1のガス流量調整器を介して前記第1のガス供給装置から前記反応容器に窒素含有ガスが導入され、前記反応容器のガス排出口と前記第1の圧力調整器とが接続され、前記第2のガス流量調整器を介して前記第2のガス供給装置から前記耐圧容器にガスが導入され、前記耐圧容器のガス排出口が前記第2の圧力調整器に接続され、前記第1のガス流量調整器および第1の圧力調整器によって前記反応容器内の雰囲気圧力が制御され、前記第2のガス流量調整器および第2の圧力調整器によって前記耐圧容器内の雰囲気圧力が制御される請求項26記載の装置。
- [28] 前記反応容器のガス導入口およびガス排出口の少なくとも一方における前記窒素含有ガスの流速が、1cm/sec～500cm/secである請求項1記載の装置。
- [29] 前記反応容器に導入する窒素含有ガスと、前記耐圧容器に導入するガスとが、その純度において異なる請求項27記載の装置。
- [30] 前記反応容器に導入する窒素含有ガスの純度が、99.9%以上であり、前記耐圧容器に導入するガスの純度が、99%以下である請求項29記載の装置。

- [31] 前記反応容器に導入する窒素含有ガスと、前記耐圧容器に導入するガスとが、その種類において異なる請求項27記載の装置。
- [32] 前記反応容器に導入する窒素含有ガスが、窒素であり、前記耐圧容器に導入するガスが、希ガスである請求項31記載の装置。
- [33] 前記反応容器に導入する窒素含有ガスが、窒素であり、前記耐圧容器に導入するガスが、空気である請求項31記載の装置。
- [34] さらに、回収装置を有し、前記回収装置は前記第1の圧力調整器に接続され、前記回収装置によって、前記結晶原料液から蒸発したアルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方が回収される請求項27記載の装置。
- [35] 前記加熱器が、誘導加熱型ヒータである請求項2記載の装置。
- [36] 前記III族元素が、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムからなる群から選択される少なくとも一つであり、前記結晶が、 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq x+y \leq 1$) である請求項1記載の装置。
- [37] 前記窒素含有ガスが、窒素ガス、アンモニアガス若しくは前記両ガスの混合ガスである請求項1記載の装置。
- [38] 前記窒素含有ガスが、さらに、不活性ガスおよび水素ガスの少なくとも一方を含む請求項37記載の装置。
- [39] 反応容器内に、III族元素と、窒素と、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方とを含む結晶原料液を準備し、窒素含有ガス雰囲気下、加熱加圧して、前記結晶原料液中のIII族元素と窒素とを反応させ、III族元素窒化物結晶を成長させる結晶製造方法であって、前記反応容器は、ガス導入口および前記ガス排出口を有し、前記反応容器とガス供給装置とが連結され、前記反応容器において、前記ガス導入口から導入された窒素含有ガスのうち前記反応に使用されない窒素含有ガスを、前記ガス排出口から排出する製造方法。
- [40] 耐圧容器中に前記反応容器が収納され、前記ガス導入口を介して前記反応容器とガス供給装置とが連結され、前記ガス供給装置から供給される窒素含有ガスを、まず前記ガス導入口を通して前記反応容器内に導入し、ついで、前記ガス排出口から前記耐圧容器の内部および外部の少なくとも一方に排出する請求項39記載の製造方

法。

- [41] 前記反応容器内において、前記結晶原料液から蒸発したアルカリ金属およびアルカリ土類金属の少なくとも一方の濃度勾配を形成する請求項39記載の製造方法。
- [42] 前記反応容器のガス導入口およびガス排出口の少なくとも一方における前記窒素含有ガスの流速を、1cm/sec～500cm/secに調整する請求項39記載の製造方法。
- [43] 前記ガス導入口、または、前記ガス導入口および前記ガス排出口の双方に接続部が配置されており、かつ前記反応容器は、前記耐圧容器内部から着脱自在である請求項40記載の製造方法。
- [44] 前記ガス導入口および前記ガス排出口の少なくとも一方に、ガス開閉機構が配置されており、結晶製造に先立ち、前記耐圧容器外において、不活性ガスの雰囲気下、III族元素とアルカリ土類金属およびアルカリ土類金属のいずれか一方とを含む結晶原料を前記反応容器に入れ、前記ガス開閉機構を閉じて前記反応容器を密閉し、この反応容器を前記耐圧容器内に収納し、前記接続部により前記ガス供給装置と接続し、前記ガス開閉機構を開き、この状態で前記ガスを前記反応容器内に導入する請求項43記載の製造方法。
- [45] 前記耐圧容器外において、不活性ガスの雰囲気下、結晶原料を反応容器に入れた後に、さらに、前記反応容器を加熱して前記結晶原料液を形成する工程を含む請求項44記載の製造方法。
- [46] 前記反応容器を加熱して前記結晶原料液を形成した後に、さらに、前記結晶原料液を攪拌する工程を含む請求項45記載の製造方法。
- [47] ガス流量調整器を介して前記ガス供給装置から前記反応容器に窒素含有ガスが導入され、前記耐圧容器がガス排出口を有し、このガス排出口に圧力調整器が接続され、前記ガス流量調整器および圧力調整器によって、前記反応容器内および前記耐圧容器内の雰囲気圧力が制御され、前記反応容器に導入する窒素含有ガスと、前記耐圧容器に導入するガスとが、同一である請求項40記載の製造方法。
- [48] 前記耐圧容器が、ガス導入口を有し、第1のガス供給装置が前記反応容器のガス導入口に接続され、前記反応容器のガス排出口は、前記耐圧容器外部と直接連通

し、第2のガス供給装置が、前記耐圧容器のガス導入口に接続され、前記第1のガス供給装置および前記第2のガス供給装置により、前記反応容器内および前記耐圧容器内の雰囲気圧力が、それぞれ独立して制御され、前記反応容器に導入する窒素含有ガスと、前記耐圧容器に導入するガスとが、異なる請求項40記載の製造方法。

[49] 前記反応容器に導入する窒素含有ガスが、窒素であり、前記耐圧容器に導入するガスが、希ガスである請求項48記載の製造方法。

[50] 前記反応容器に導入する窒素含有ガスが、窒素であり、前記耐圧容器に導入するガスが、空気である請求項48記載の製造方法。

[51] 前記耐圧容器が、さらにガス排出口を有する請求項48記載の製造方法。

[52] 第1のガス流量調整器を介して前記第1のガス供給装置から前記反応容器に窒素含有ガスが導入され、前記反応容器のガス排出口と第1の圧力調整器とが接続され、第2のガス流量調整器を介して前記第2のガス供給装置から前記耐圧容器にガスが導入され、前記耐圧容器のガス排出口が第2の圧力調整器に接続され、前記第1のガス流量調整器および第1の圧力調整器によって前記反応容器内の雰囲気圧力が制御され、前記第2のガス流量調整器および第2の圧力調整器によって前記耐圧容器内の雰囲気圧力が制御される請求項51記載の製造方法。

[53] 前記耐圧容器が、ガス導入口を有し、第1のガス供給装置が前記反応容器のガス導入口に接続され、前記反応容器のガス排出口は、前記耐圧容器外部と直接連通し、第2のガス供給装置が、前記耐圧容器のガス導入口に接続され、前記第1のガス供給装置および前記第2のガス供給装置により、前記反応容器内および前記耐圧容器内の雰囲気圧力が、それぞれ独立して制御され、前記反応容器に導入する窒素含有ガスと、前記耐圧容器に導入するガスとが、その純度において異なる請求項40記載の製造方法。

[54] 前記反応容器に導入する窒素含有ガスの純度が、99.9%以上であり、前記耐圧容器に導入するガスの純度が、99%以下である請求項53記載の製造方法。

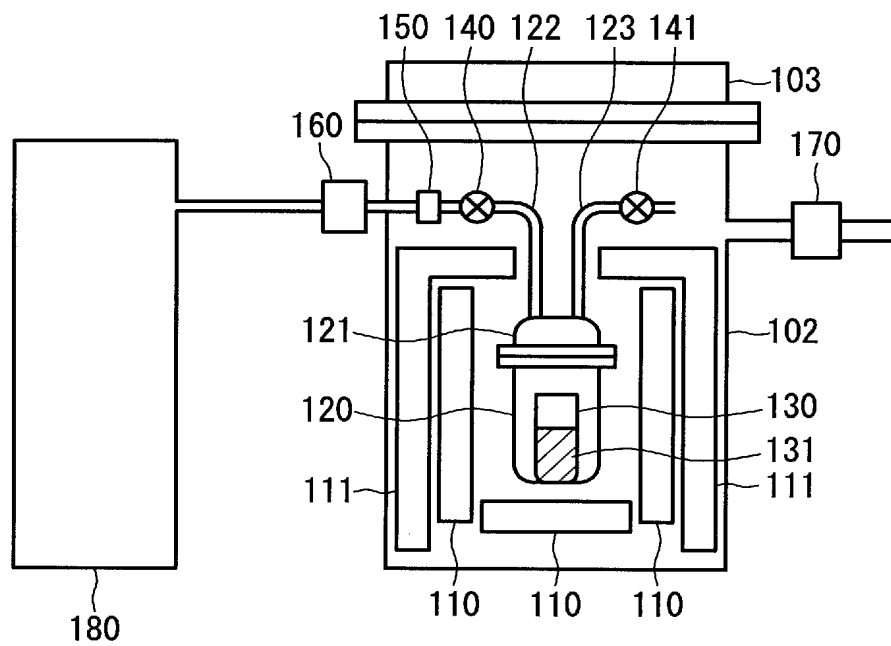
[55] 前記耐圧容器が、さらにガス排出口を有する請求項53記載の製造方法。

[56] 第1のガス流量調整器を介して前記第1のガス供給装置から前記反応容器に窒素含有ガスが導入され、前記反応容器のガス排出口と第1の圧力調整器とが接続され

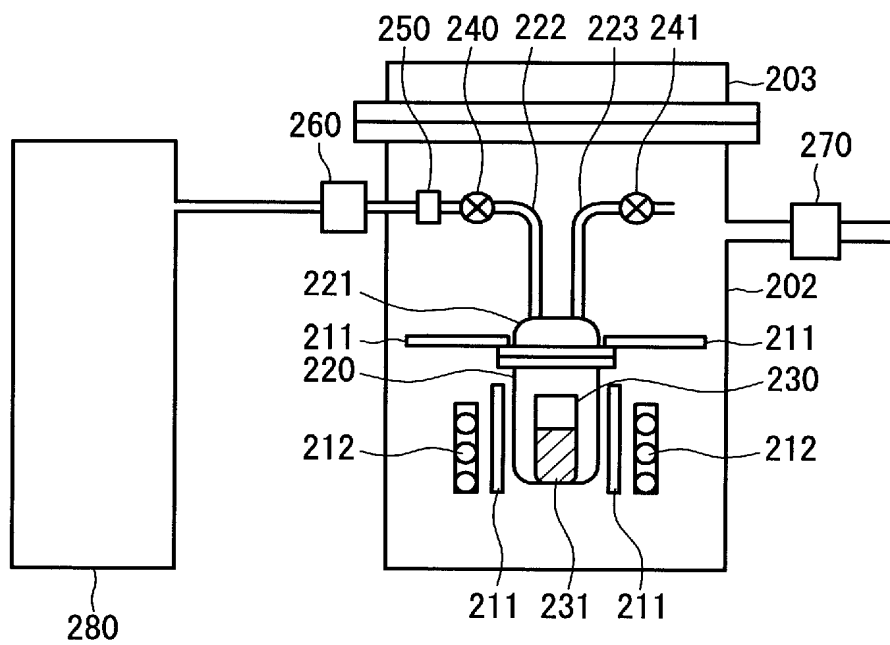
、第2のガス流量調整器を介して前記第2のガス供給装置から前記耐圧容器にガスが導入され、前記耐圧容器のガス排出口が第2の圧力調整器に接続され、前記第1のガス流量調整器および第1の圧力調整器によって前記反応容器内の雰囲気圧力が制御され、前記第2のガス流量調整器および第2の圧力調整器によって前記耐圧容器内の雰囲気圧力が制御される請求項55記載の製造方法。

- [57] 結晶製造に先立ち、前記反応容器および前記耐圧容器の少なくとも一方に対し、不純物ガス除去処理を行う請求項40記載の製造方法。
- [58] 前記不純物ガス除去処理が、ベーキングおよび真空排気の少なくとも一方の処理である請求項57記載の製造方法。
- [59] 前記III族元素が、ガリウム、アルミニウムおよびインジウムからなる群から選択される少なくとも一つであり、前記結晶が、 $\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ (ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq x+y \leq 1$) である請求項39記載の製造方法。
- [60] 前記窒素含有ガスが、窒素ガス、アンモニアガス若しくは前記両ガスの混合ガスである請求項39記載の製造方法。
- [61] 前記窒素含有ガスが、さらに、不活性ガスおよび水素ガスの少なくとも一方を含む請求項60記載の製造方法。
- [62] 請求項39記載の製造方法により製造されたIII族元素窒化物結晶を含む半導体素子。
- [63] 請求項39記載の製造方法により製造されたIII族元素窒化物結晶を含む半導体発光デバイス。

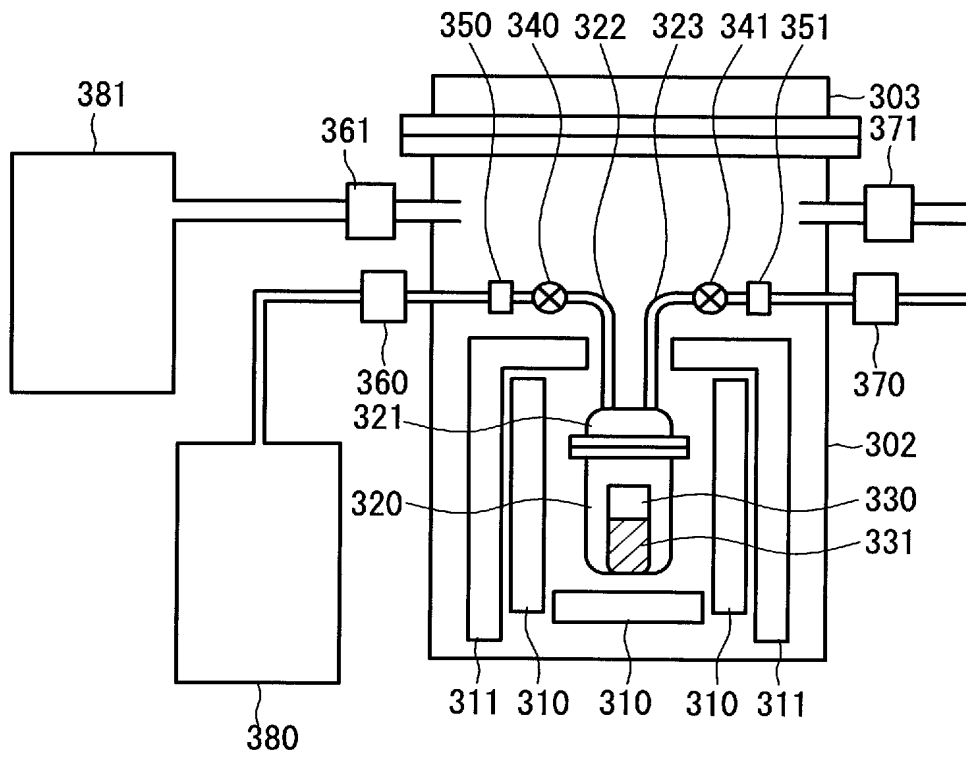
[図1]



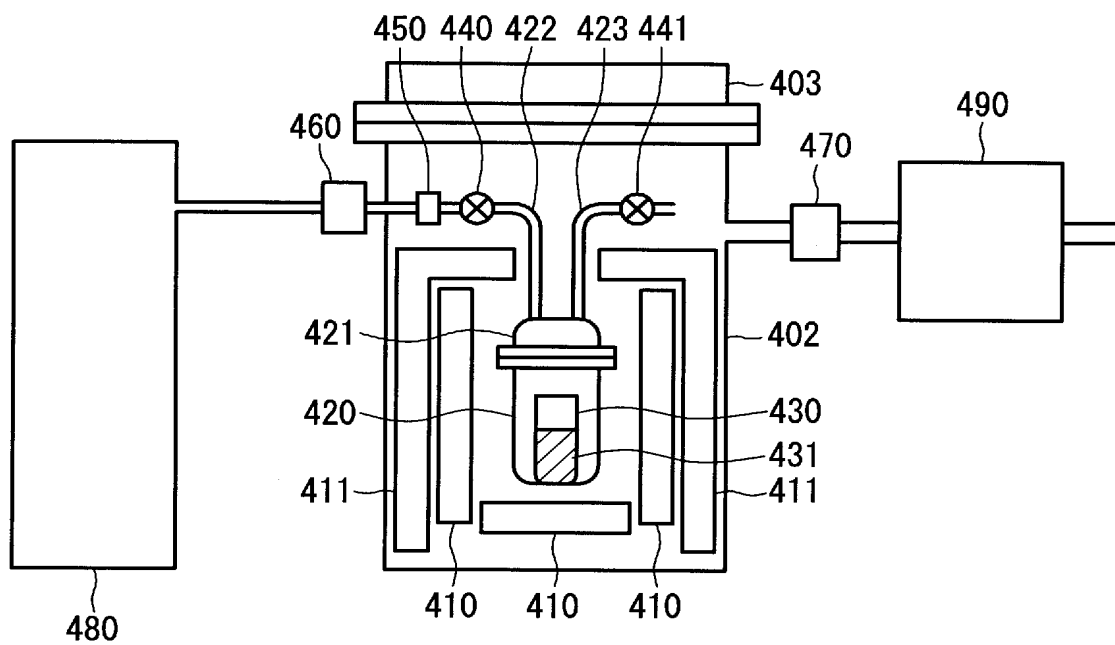
[図2]



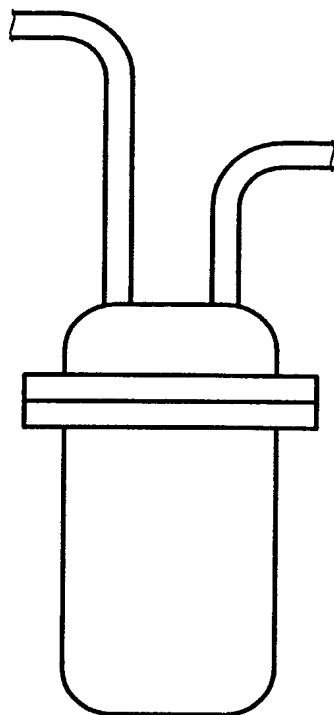
[図3]



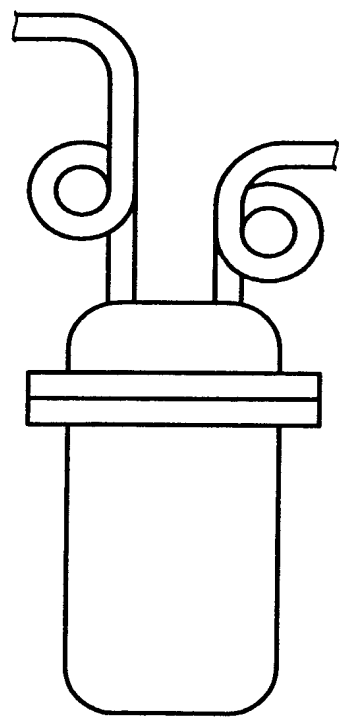
[図4]



[図5]

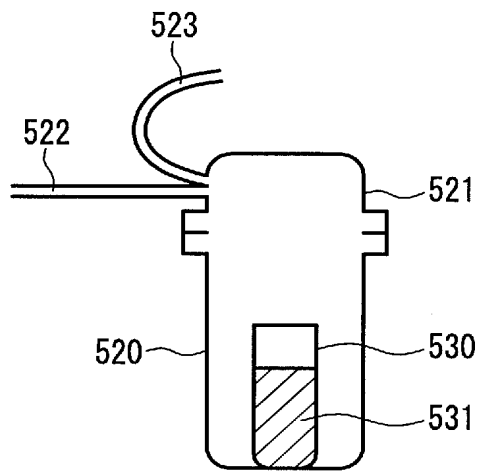


[図6]

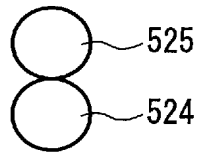


[図7]

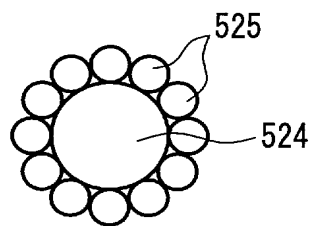
(A)



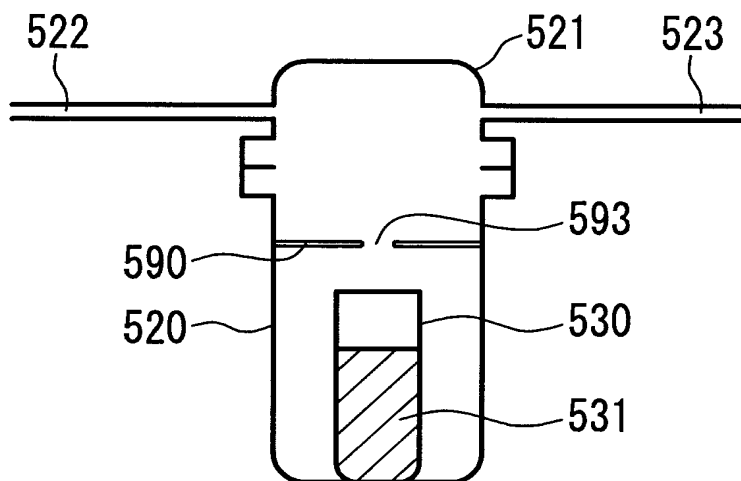
(B)



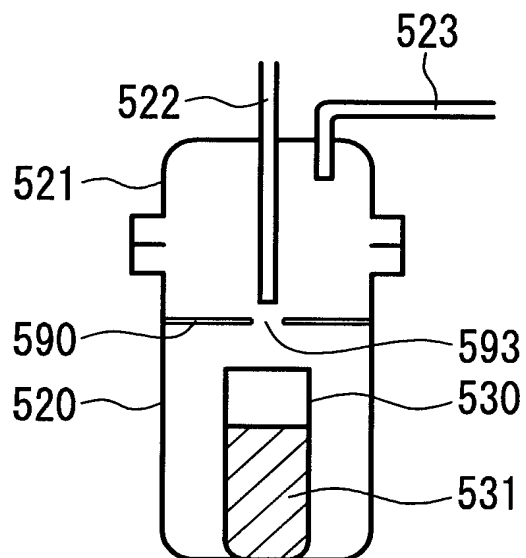
(C)



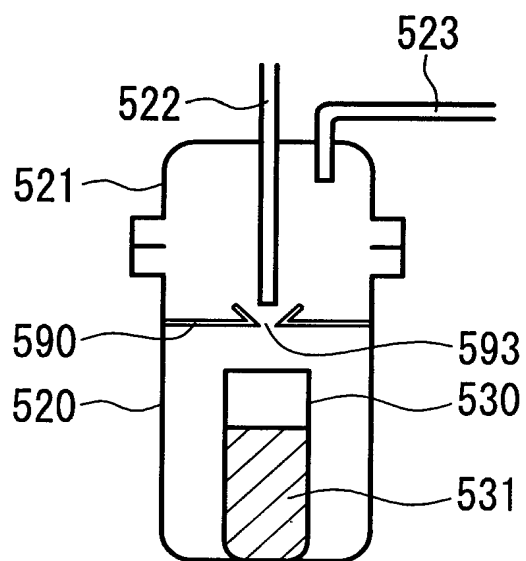
[図8]



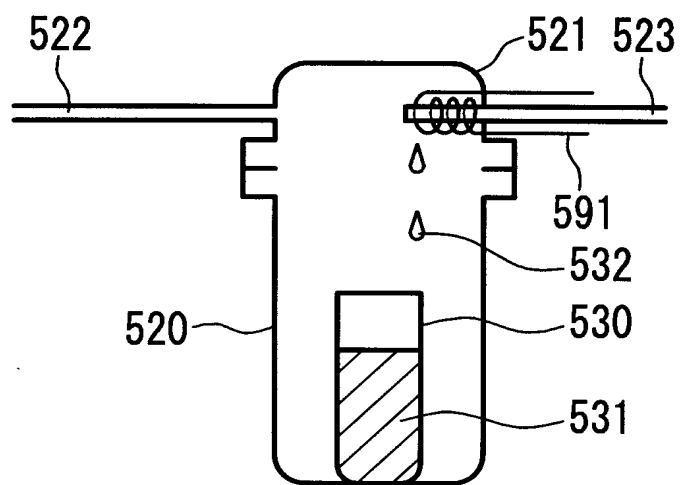
[図9]



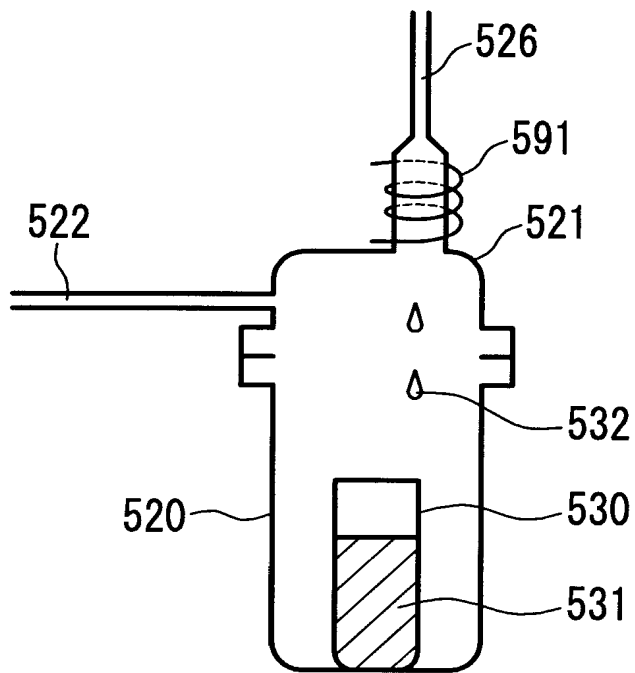
[図10]



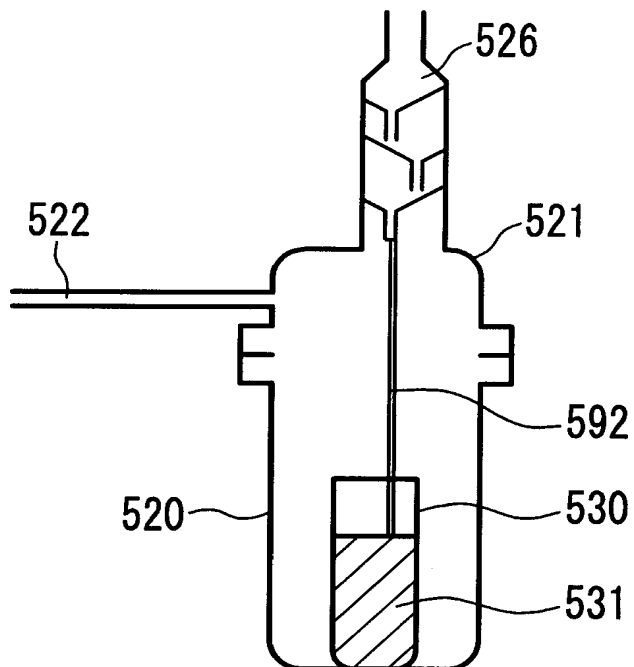
[図11]



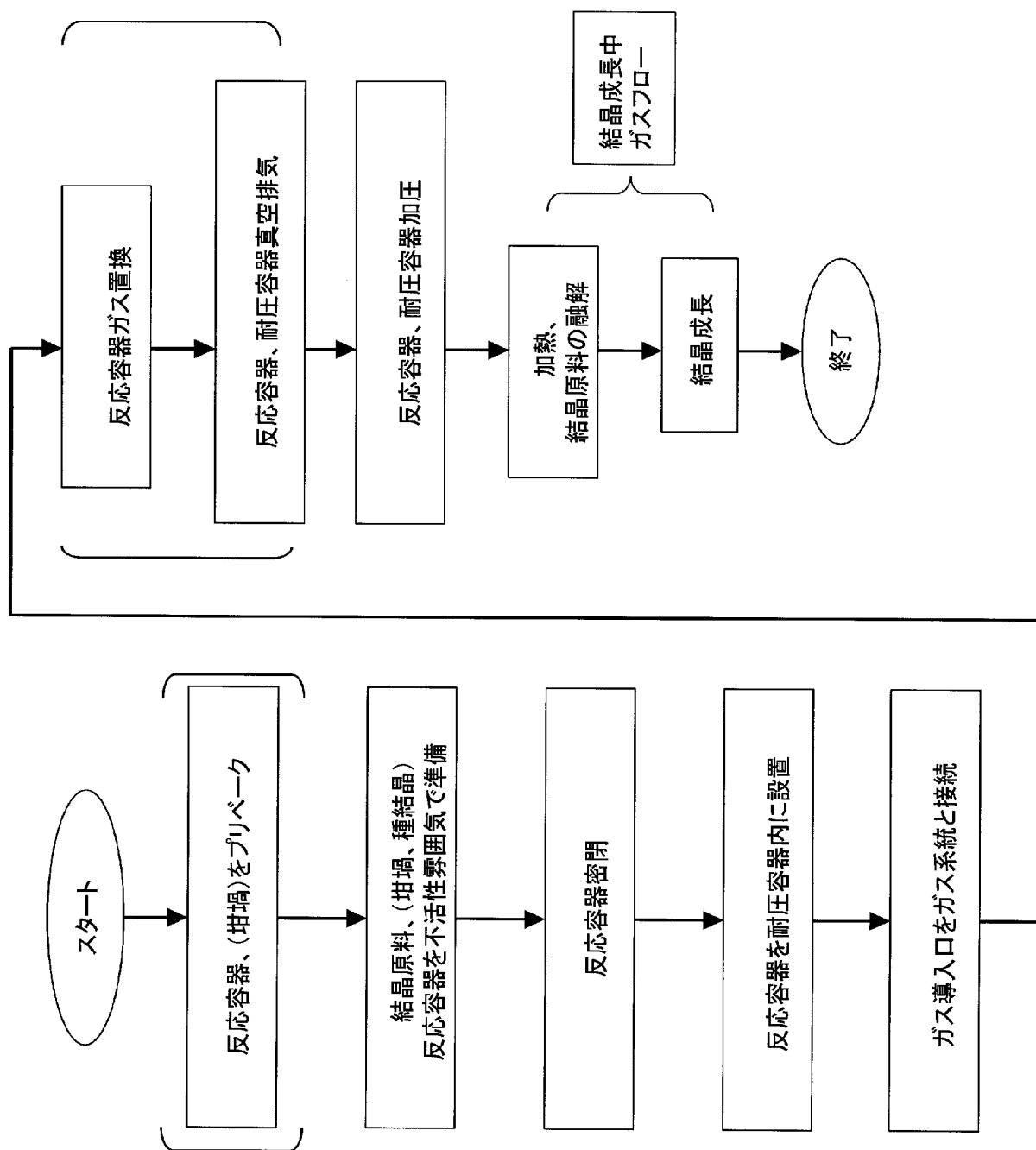
[図12]



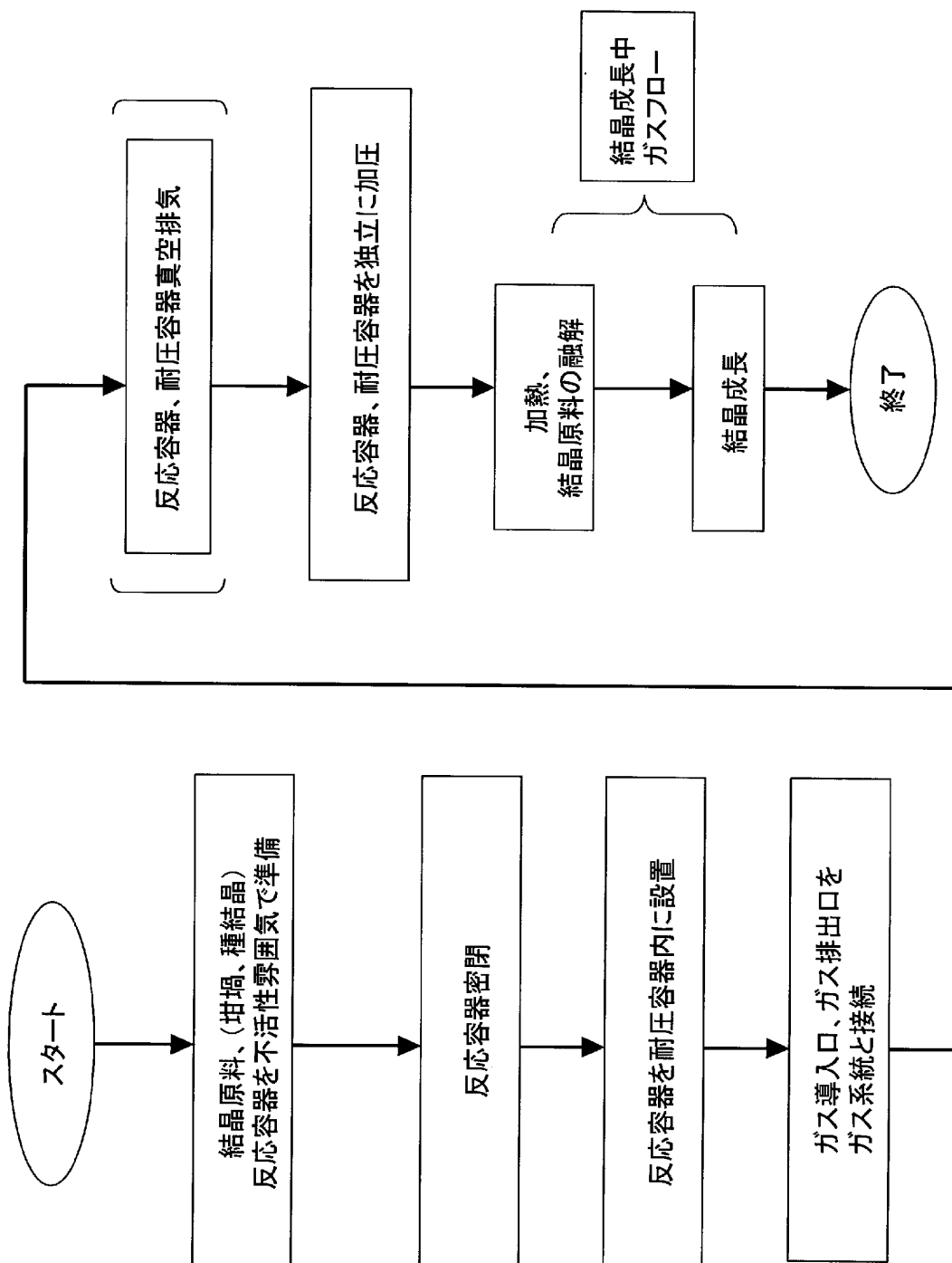
[図13]



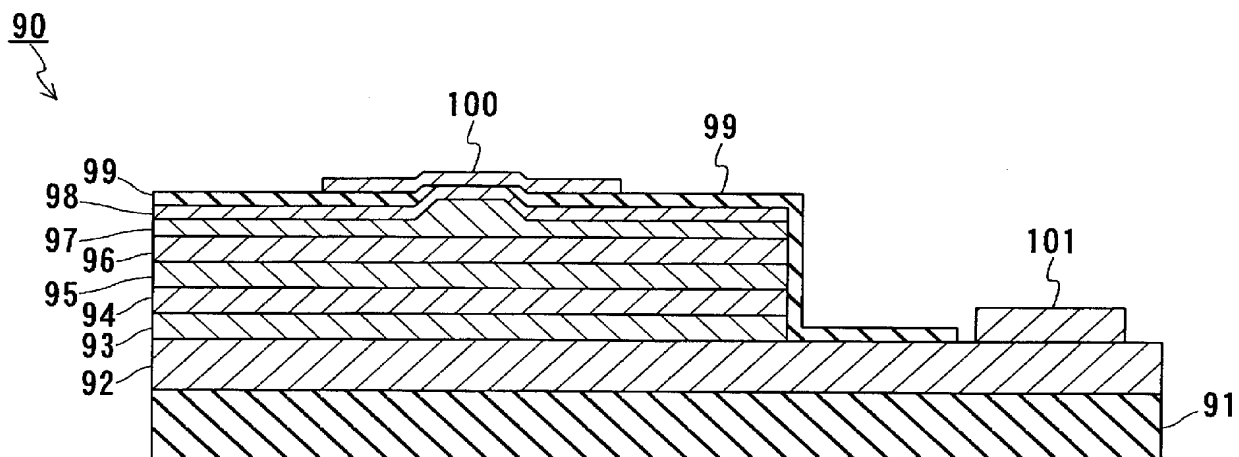
[図14]



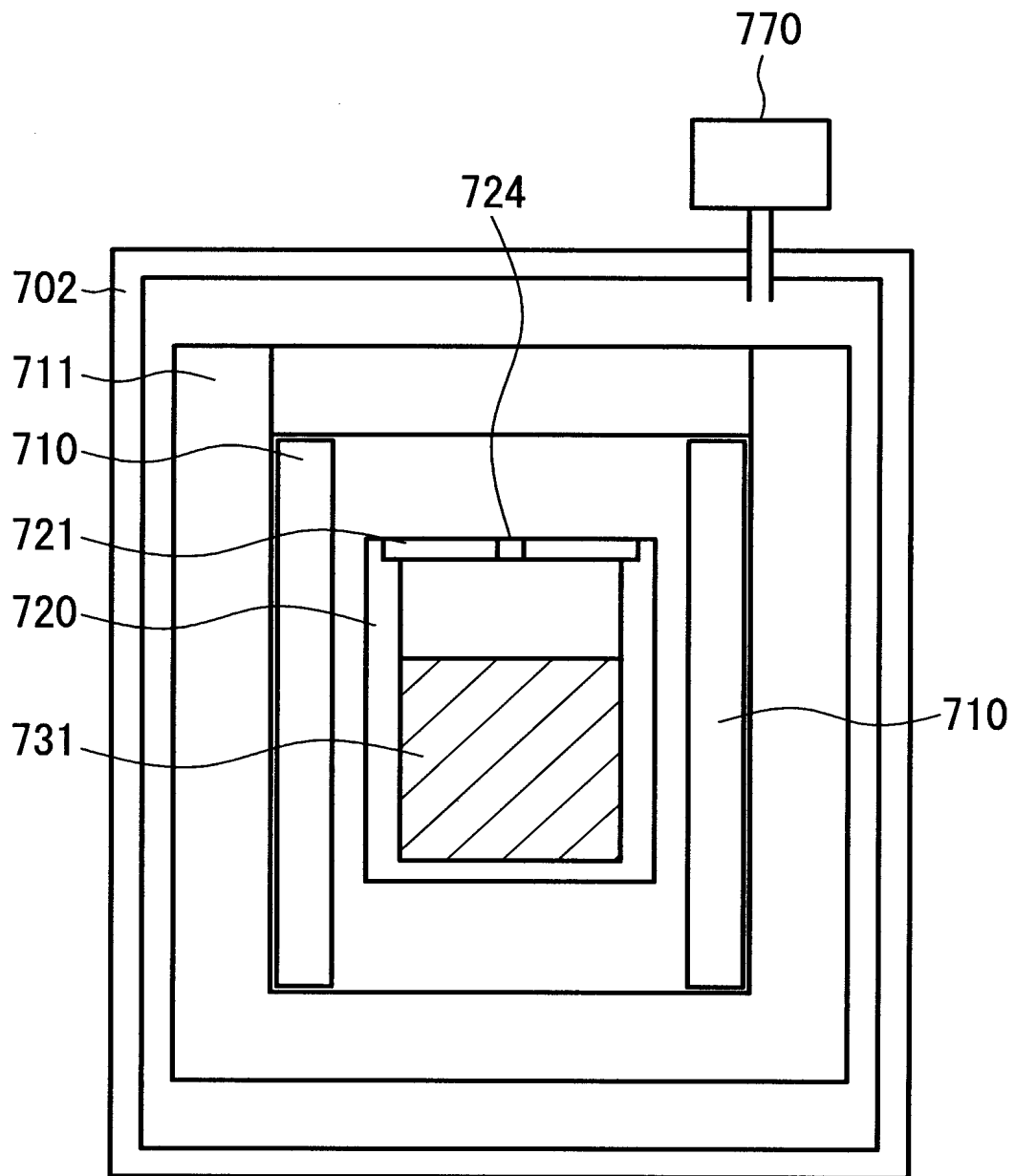
[図15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008072

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C30B9/00, 29/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C30B9/00, 29/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-326898 A (Ricoh Co., Ltd.), 12 November, 2002 (12.11.02), Par. Nos. [0062] to [0067], [0086], [0102] to [0109]; Figs. 1, 2, 9, 10 & US 2002/0175338 A1	1-63
A	JP 2002-068897 A (Ricoh Co., Ltd.), 08 March, 2002 (08.03.02), Par. Nos. [0041], [0042]; Fig. 1 (Family: none)	6-8
A	JP 2002-241112 A (Nichia Chemical Industries, Ltd.), 28 August, 2002 (28.08.02), Par. Nos. [0013] to [0026]; Fig. 1 (Family: none)	46, 59



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 June, 2005 (13.06.05)

Date of mailing of the international search report
05 July, 2005 (05.07.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C30B9/00, 29/38

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C30B9/00, 29/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-326898 A (株式会社リコー) 2002.11.12, 【0062】-【0067】、【0086】、【0102】-【0109】、【図1】、【図2】、 【図9】、【図10】 & US 2002/0175338 A1	1-63
A	JP 2002-068897 A (株式会社リコー) 2002.03.08, 【0041】、【0042】、【図1】 (ファミリーなし)	6-8
A	JP 2002-241112 A (日亜化学工業株式会社) 2002.08.28, 【0013】-【0026】、【図1】 (ファミリーなし)	46, 59

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.06.2005

国際調査報告の発送日

05.7.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

真々田 忠博

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

3551